

# Vinyl-Rhodium-katalysierte Polymerisation von Aminosäure-funktionalisierten Phenylacetylenen



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte

**Dissertation**

vorgelegt von

**Alexander Kreiter, M.Sc.**

aus Anuiskoje (Russische Föderation)

Referent: Prof. Dr. Michael Reggelin

Korreferent: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Tag der Einreichung: 23. Juni 2017


Tag der mündlichen Prüfung: 04. August 2017

Darmstadt 2017

**D 17**

---





---

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Reggelin im Fachbereich Chemie am Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität Darmstadt seit Oktober 2012 angefertigt.

---







*Meiner Familie*





---

## Danksagung

---

Mein tiefster Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Michael Reggelin. Danke für das spannende und abwechslungsreiche Forschungsfeld, für deine stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft, für dein Interesse an meiner Arbeit und für dein Vertrauen in mich.

Herrn PD Dr. Stefan Immel danke ich für die vielen fachlichen Gespräche und für die Unterstützung, sowohl im Arbeitskreis als auch privat.

Ich danke allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des AK-Reggelin für die gemeinsamen Jahre. Es war eine tolle Zeit mit euch! Ich denke nicht jeder hat die Möglichkeit in seiner „Freizeit“ WeiVo-Filme zu drehen und Thermit und Co zu verbrennen.

Bei meinen Praktikanten Christian Rüttiger, Elisa Kreiter, Jonas von Irmer, Torben Reichhardt, Alexander Hopf, Katharina Schmidt, Isabel Moritz und Max Fleckenstein möchte ich mich für das Interesse an meiner Forschung und eure tatkräftige Unterstützung bedanken.

Mein Dank gilt auch den Mitgliedern der analytischen Abteilung Ulrike Rosenträger und Philipp Czekowski für die Durchführung der GPC-Analysen.

Bei der NMR-analytischen Abteilung unter der Leitung von Herrn apl. Prof. Dr. Reinhard Meusinger, sowie seinen Mitarbeitern Karl Otto Runzheimer und Christina Spanheimer möchte ich mich für die Messung einer Vielzahl von Proben bedanken.

Für das sorgfältige Korrekturlesen der Arbeit danke ich Dr. Alexis Krupp, Dr. Matthias Hempe, Kai Wolf und Elisa Kreiter.

Mein größter Dank gilt meiner Frau Elisa Kreiter. Danke für deine Unterstützung in allen Lebenslagen.

---



---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Stand der Forschung</b>	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Polyacetylenen</b>	<b>3</b>
2.1.1	Polymerisation substituierter Acetylene	3
2.1.2	Synthese und Eigenschaften helikal-chiraler Polyacetylene	16
2.1.2.1	Einfluss auf die Ganghöhe bei achiralen helikalen Polyacetylenen	19
2.1.2.2	Steuerung der Helixgängigkeit bei Polyacetylenen mit chiralen Wiederholungseinheiten	21
2.1.2.3	Steuerung der Helixgängigkeit bei Polyacetylenen mit achiralen Wiederholungseinheiten	22
2.1.3	Ausbildung geordneter Überstrukturen von Polyphenylacetylenen	29
2.1.3.1	Ausbildung von Mizellen und Verwendung dieser als potentielle Nanoreaktoren	29
2.1.3.2	Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen	32
<b>2.2</b>	<b>NMR-basierte Strukturaufklärung unter Verwendung von Polyphenylacetylenen als Orientierungsmedien</b>	<b>36</b>
2.2.1	Anisotrope NMR-Observablen	36
2.2.1.1	Dipolare Kopplung	37
2.2.1.2	Residuale Dipolare Kopplung (RDC) in schwach orientierenden Medien	39
2.2.1.3	Quadrupolare Kopplung	40
2.2.2	RDCs in der Strukturanalytik	41
<b>2.3</b>	<b>Notwendigkeit zur Etablierung einer modifizierten Polymerisationsmethode</b>	<b>46</b>
2.3.1	Herstellung von amphiphilen Block-Co-Polymeren mittels Rh/Et <sub>3</sub> N	46
2.3.2	Herstellung von Polyphenylacetylenen zur Verwendung als Orientierungsmedien	50
<b>3.</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>55</b>
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>57</b>

<b>4.1</b>	<b>Synthesen</b>	<b>57</b>
4.1.1	Monomersynthesen	57
4.1.1.1	Aminosäure-funktionalisierte Phenylacetylene	57
4.1.1.2	Achirale Phenylacetylen-Monomere	62
4.1.2	Synthese von Triphenylvinyl-Derivaten	66
4.1.2.1	TBS-O-funktionalisiertes Triphenylvinylbromid	66
4.1.2.2	PEG-2000-funktionalisiertes Triphenylvinylbromid	68
4.1.2.3	tBu-funktionalisierte Triphenylvinylbromid-Verbindungen	72
4.1.3	Rh-TPV-initiierten Polymerisation von Phenylacetylenen	74
4.1.4	Lebender Charakter einer Rh-TPV-initiierten Polymerisation	77
<b>4.2</b>	<b>Teil A - Herstellung von amphiphilen Block-Co-Polymeren</b>	<b>81</b>
4.2.1	Weg A – Bildung des hydrophilen Blocks durch eine polymeranaloge, ringöffnende Polymerisation eines Lactons	82
4.2.2	Weg B – Block-Co-Polymerisation ausgehend von einem hydrophilen TPV-Makroinitiator	90
4.2.3	Weg C – Stufenweise Darstellung des hydrophoben und hydrophilen Polymerblocks ausgehend von unfunktionalisiertem Rh-TPV	91
<b>4.3</b>	<b>Teil B - Einfluss der Alkyllänge auf die Helix-Stabilität bei PPA-Val-Alkylestern</b>	<b>100</b>
<b>4.4</b>	<b>Teil C - <i>tert</i>-Butyl endgruppenfunktionalisierte Polyphenylacetylene</b>	<b>107</b>
4.4.1	Größenbestimmung der Polymere mittels NMR-Spektroskopie	107
4.4.2	<i>tert</i> -Butyl-endgruppenfunktionalisierte Polyradikale	114
<b>4.5</b>	<b>Teil D - Polymerisations-Scale-up</b>	<b>117</b>
4.5.1	PPA-Val-dec poly-88/poly- <i>ent</i> -88	117
4.5.1.1	Polymerisationsbedingungen	117
4.5.1.2	LLC-Phasenverhalten	124
4.5.1.3	Orientierende Eigenschaften	131
4.5.1.4	Fazit aus dem Vergleich der PPA-(L/D)-Val-dec-Polymere poly-88	139
4.5.2	PPA-Asp-Bn <sub>2</sub> poly-90	142
4.5.3	PPA-Glu-Bn <sub>2</sub> poly-91	149
4.5.4	PPA-Phe-dec poly-95/ poly- <i>ent</i> -95	155
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>163</b>
<b>6.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>174</b>
<b>6.1</b>	<b>Allgemeine Arbeitsbedingungen</b>	<b>174</b>

<b>6.2</b>	<b>Allgemeine Arbeitsvorschriften</b>	<b>178</b>
6.2.1	AAV 1: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Aminosäureester-Tosylaten	178
6.2.2	AAV 2: Allgemeine Arbeitsvorschrift einer EDC-aktivierten Amidbildung	178
6.2.3	AAV 3: Allgemeine Arbeitsvorschrift einer säurekatalysierten Veresterung zur Darstellung von PA-Val-Alkylestern	179
6.2.4	AAV 4: Allgemeine Arbeitsvorschrift einer GRIGNARD-Reaktion und einer anschließenden säurekatalysierten Eliminierung	180
6.2.5	AAV 5: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Bromierung von TPV-Verbindungen	181
6.2.6	AAV 6: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur PEG Funktionalisierung von phenolischen TPV-Verbindungen	181
<b>6.3</b>	<b>Monomersynthese</b>	<b>183</b>
6.3.1	Darstellung des Phenylacetylen-Bausteins	183
6.3.1.1	Darstellung von <i>p</i> -Brombenzoesäure-methylester	112
6.3.1.2	Darstellung von <i>p</i> -Acetylenbenzoesäure	53
6.3.1.3	Darstellung von <i>p</i> -Acetylenbenzoyloxy-succinimid	119
6.3.1.4	Darstellung von <i>N</i> -( <i>p</i> -Acetylenbenzoyl)-(L)-Valin	120
6.3.1.5	Darstellung von <i>p</i> -TMS-Acetylenbenzaldehyd	127
6.3.1.6	Darstellung von <i>p</i> -Acetylenbenzaldehyd	123
6.3.2	Darstellung von Vorläufern des radikalischen Phenylacetylen	188
6.3.2.1	Darstellung von 2,3-Dihydroxyamin-2,3-dimethyl-butan	124
6.3.2.2	Darstellung von 2,3-Dihydroxyammonium-2,3-dimethyl-butan-sulfat	128
6.3.2.3	Darstellung von N-N'-Dihydroxyl-( <i>p</i> -phenylacetylen)-tetramethylimidazolidin	129
6.3.3	Darstellung von Aminosäureestern	190
6.3.3.1	Darstellung von L-Valin-decylester-tosylat	113
6.3.3.2	Darstellung von L-Phenylalanin-decylester-tosylat	114
6.3.3.3	Darstellung von D-Phenylalanin-decylester-tosylat <i>ent</i> -	114
6.3.3.4	Darstellung von L-Asparaginsäure-dibenzylester-tosylat	115
6.3.3.5	Darstellung von L-Glutaminsäure-dibenzylester-tosylat	116
6.3.3.6	Darstellung von L-Valin-methylester	117
6.3.4	Darstellung der Monomere	194

6.3.4.1	Darstellung von <i>p</i> -Acetylenbenzoyl-L-valin-decylester 88	194
6.3.4.2	Darstellung von <i>p</i> -Acetylenbenzoyl-D-valin-decylester <i>ent</i> -88	195
6.3.4.3	Darstellung von <i>p</i> -Acetylenbenzoyl-L-phenylalanin-decylester 95	196
6.3.4.4	Darstellung von <i>p</i> -Acetylenbenzoyl-D-phenylalanin-decylester <i>ent</i> -95	197
6.3.4.5	Darstellung von <i>p</i> -Acetylenbenzoyl-L-asparaginsäure-dibenzylester 90	198
6.3.4.6	Darstellung von <i>p</i> -Acetylenbenzoyl-L-glutaminsäure-dibenzylester 91	199
6.3.4.7	Darstellung von <i>p</i> -Acetylenbenzoyl-L-valin-methylester 96	200
6.3.4.8	Darstellung von <i>p</i> -Acetylenbenzoyl-L-valin-ethylester 97	201
6.3.4.9	Darstellung von <i>p</i> -Acetylenbenzoyl-L-valin-propylester 98	201
6.3.4.10	Darstellung von <i>p</i> -Acetylenbenzoyl-L-valin-butylester 99	202
6.3.4.11	Darstellung von <i>p</i> -Acetylenbenzoyl-MeO-PEG-2000 92	203
6.3.4.12	Darstellung von 2-( <i>p</i> -phenylacetylen)-4,4',5,5'-tetramethyl-imidazol-1-oxyl-3-oxid 122	204
<b>6.4</b>	<b>Darstellung funktionalisierter TPV-Bromid-Initiatoren</b>	<b>205</b>
6.4.1	TBS geschütztes TPV-Bromid 130	205
6.4.1.1	Darstellung von <i>p</i> -Methoxyphenylelessigsäure-methylester 135	205
6.4.1.2	Darstellung von 4-Methoxy-TPV 132	205
6.4.1.3	Darstellung von 4-Methoxy-TPV-Br 131	206
6.4.1.4	Darstellung von 4-Hydroxyl-TPV-Br 137	207
6.4.1.5	Darstellung von 4-TBS-O-TPV-Br 130	207
6.4.2	PEG funktionalisiertes TPV-Bromid	209
6.4.2.1	Darstellung von Tosyl-MeO-PEG-2000 140	209
6.4.2.2	Darstellung von PEG-TPV-Br 141	210
6.4.2.3	Darstellung von <i>p</i> -Methoxybenzylbromid 143	210
6.4.2.4	Darstellung von 4,4'-Dichlor-4''-Methoxy-TPV 145	211
6.4.2.5	Darstellung von 4,4'-Dichlor-4''-Methoxy-TPV-Br 146	211
6.4.2.6	Darstellung von 4,4'-Dichlor-4''-Hydroxyl-TPV-Br 147	212
6.4.2.7	Darstellung von PEG-Dichlor-TPV-Br 148	213
6.4.3	TPV-Bromid zur Polymer-Größenbestimmung	214
6.4.3.1	Darstellung von 4,4'-bis- <i>t</i> Bu-Benzophenon 151	214
6.4.3.2	Darstellung von 4,4'-bis- <i>t</i> Bu-TPV 153	215



6.4.3.3	Darstellung von 4,4'-bis- <i>t</i> Bu-TPV-Br	157	215
6.4.3.4	Darstellung von 4- <i>t</i> Bu-Benzylbromid	155	216
6.4.3.5	Darstellung von 4,4',4''-tri- <i>t</i> Bu-TPV	156	217
6.4.3.6	Darstellung von 4,4',4''-tri- <i>t</i> Bu-TPV-Br	158	218
<b>6.5</b>	<b>Polymerisationen</b>		<b>219</b>
6.5.1	Rh/Et <sub>3</sub> N-initiierte Polymerisationen		219
6.5.2	Rh-TPV-initiierte Polymerisationen von kleinen Reaktionsansätzen		220
6.5.3	Polymerisation mittels Rh-TPV in Scale-up-Reaktionsansätzen		223
6.5.4	Polymeranaloge Umsetzungen		228
6.5.4.1	Darstellung des Homo-Polymers TPV-OH:PPA-Val-dec poly-88-i		228
6.5.4.2	Darstellung des Polyradikals poly-2-( <i>p</i> -phenylacetylen)-4,4',5,5'-tetramethylimidazol-1-oxyl-3-oxid k-poly-122-b		228
6.5.5	Darstellung von Block-Co-Polymeren		230
6.5.5.1	Versuch zur Darstellung des Block-Co-Polymers poly-88-j-co-160		230
6.5.5.2	Darstellung des Block-Co-Polymers TPV:PPA-Val-dec:PPA-PEG-2000 mit 1:100:5 poly-88-n-co-92		230
6.5.5.3	Darstellung des Block-Co-Polymers TPV:PPA-Val-dec:PPA-PEG-2000 mit 1:1000:100 poly-88-o-co-92		232
<b>6.6</b>	<b>NMR-Messungen</b>		<b>234</b>
6.6.1	Herstellung von anisotropen LLC Phasen zur NMR-Messung		234
6.6.2	Durchführung der Messungen		236
<b>7.</b>	<b>Anhang</b>		<b>237</b>
<b>7.1</b>	<b>GPC und CD Analysen Literaturbekannter Polymere</b>		<b>237</b>
<b>7.2</b>	<b>NMR-Messungen</b>		<b>239</b>
<b>7.3</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>256</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Mechanismusabhängige Regioselektivität der Knüpfung zweier substituierter Acetylen-Monomere bei einer Polymerisation. ....	4
Abbildung 2.2:	Mechanismusabhängige Konformationsisomere von substituierten Polyacetylenen. ....	4
Abbildung 2.3:	Beispiele für Katalysatoren zur Polymerisation von disubstituierten Acetylenen. Mo-Komplex <b>1</b> <sup>[22]</sup> , W-Komplex <b>2</b> <sup>[22]</sup> , Ta-Komplex <b>3</b> <sup>[23]</sup> , Nb-Komplex <b>4</b> <sup>[24]</sup> .....	6
Abbildung 2.4:	Strukturen disubstituierter Polyacetylene mit photoelektrischen Eigenschaften. ....	7
Abbildung 2.5:	Geeignete Katalysatoren zur Herstellung von monosubstituierten Polyphenylacetylenen. Eisen-Katalysator <b>11</b> <sup>[36]</sup> , Ruthenium-Katalysator <b>12</b> <sup>[37]</sup> , Nickel-Katalysator <b>13</b> <sup>[38]</sup> und Palladium-Katalysator <b>14</b> <sup>[39]</sup> .....	8
Abbildung 2.6:	Beispiele für Rhodium-Polymerisation kompatible Acetylen-Monomere.....	8
Abbildung 2.7:	Zusammensetzung Rhodium-basierter Katalysatoren zur Polymerisation von monosubstituierten Acetylenen.....	10
Abbildung 2.8:	Lösungsmittel-korrigiertes Profil der Enthalpie (und die Werte der freien Enthalpie in Klammern) für die jeweiligen Reaktionsschritte der oben gezeigten Mechanismen. Abbildung entnommen aus Lit. <sup>[17]</sup> .....	13
Abbildung 2.9:	Exemplarische Auswahl monosubstituierter Polyacetylene. Helikal-chirale Polyphenylacetylene: Reversible Veränderung der Helizität von poly- <b>36</b> <sup>[63]</sup> durch einen Lösungsmittelwechsel oder eine Temperaturveränderung, induzierte einhändige Helizität durch eine chirale Aminosäure bei poly- <b>37</b> <sup>[64]</sup> , Veränderung der helikalen Gängigkeit durch Zusatz von Anionen bei poly- <b>38</b> <sup>[65]</sup> . Helikal-chirale Polypropargylamide: UV-aktivierte <i>cis-trans</i> -Isomerisierung bei gleichbleibender einhändig helikal-chiraler Polymerrückgrat bei poly- <b>39</b> <sup>[66]</sup> , pH sensitive Veränderung der Helizität bei poly- <b>40</b> <sup>[67]</sup> . Polyphenylacetylene mit (photo-) elektronischen Eigenschaften: Untersuchungen von Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen von Nanotubes mit poly- <b>41</b> <sup>[68]</sup> und poly- <b>42</b> <sup>[69]</sup> , erfolgreiche Darstellung des Polyradikals poly- <b>43</b> <sup>[70],[71]</sup> für einen möglichen Einsatz in organischen, Polymer-basierten Batterien. ....	15
Abbildung 2.10:	Strukturen der Alanin-funktionalisierten Polyphenylacetylene poly- <b>45</b> . a) CD- und UV-Spektren der Polymere poly-L- <b>45</b> , poly-D- <b>45</b> und poly-DL- <b>45</b> in CHCl <sub>3</sub> bei Raumtemperatur. b) AFM Aufnahmen und schematische Darstellung der helikalen Gangart von auf Graphit aufgetragenen Polymeren poly-L- <b>45</b> (links) und poly-D- <b>45</b> (rechts) aus einer Benzol-Lösung. In Benzol untersuchte Polymere zeigen im Vergleich zu CHCl <sub>3</sub> im CD-Spektrum ein invertiertes Verhalten. Modifizierte Abbildungen aus Lit. <sup>[6],[73]</sup> .....	17
Abbildung 2.11:	Rh-TPV <b>47</b> katalysierte Polymerisation von <b>46</b> mit Polymerkettenlängen von n = 5 bis n = 407 und die CD- und UV-spektroskopische Untersuchung der resultierenden Polymere in DMF bei Raumtemperatur. Abbildung rechts entnommen aus Lit. <sup>[74b]</sup> .....	18
Abbildung 2.12:	Mögliche Veränderungen der helikal-chiralen Konformation durch das Einwirken äußerer Stimuli.....	18
Abbildung 2.13:	Veränderung der helikalen Konformation durch: [1] eine Veränderung der Temperatur, [2] Zugabe von Salzen, [3] Veränderung des pH-Wertes und [4] einen	

	Lösungsmittelwechsel. Vollständige Inversion der Helix durch [4] bei poly- <b>45</b> . <sup>[81]</sup> Umwandlung von <i>cis-transoidal</i> zu <i>cis-cisoidal</i> durch [3] bei poly- <b>49</b> . <sup>[82]</sup> Inversion der Helix durch [1] und Verlust der Vorzugsorientierung durch [3] bei poly- <b>50</b> . <sup>[83]</sup> Nahezu vollständiger Verlust der Vorzugsorientierung durch [3] bei poly- <b>51</b> . <sup>[84]</sup> Inversion der Helix und Streckung durch [4] bei poly- <b>52</b> . <sup>[78]</sup> Inversion der Helix und Streckung durch [2] bei poly- <b>53</b> . <sup>[79]</sup> .....21
Abbildung 2.14:	Erfolgreich durchgeführte Polymerisationen nach dem HSSP-Prinzip in der angegebenen Konstellation. Für die Polymerisation von <b>66</b> siehe Lit. <sup>[96]</sup> , für <b>67</b> die Lit. <sup>[97]</sup> und für <b>69</b> die Lit. <sup>[98]</sup> .....25
Abbildung 2.15:	Strukturen des Tensids Sodiumdodecylsulfat (SDS) <b>85</b> und des PEG-900-funktionalisierten Hexadecan Tensids <b>86</b> . <sup>[107]</sup> Ausbildung Mizellarer Überstrukturen in einem wässrigen Medium mit schematischer Darstellung einer idealen und einer eher realistischen Mizelle. <sup>[108]</sup> .....30
Abbildung 2.16:	Struktur des amphiphilen Block-Co-Polymers poly- <b>87</b> -b- <b>88</b> bestehend aus den PEG-funktionalisierten, hydrophilen Wiederholungseinheiten und L-Valin-decyl-substituierten, hydrophoben Wiederholungseinheiten. Modifiziert nach Lit. <sup>[7]</sup> .....31
Abbildung 2.17:	Schematische Darstellung nicht-kugelförmiger Teilchen in einer Flüssigkeit (freie Translation und Rotation), in einem Flüssigkristall (freie Translation, vorzugsorientierte Teilchen um einen Direktor (blauer Pfeil)) und in einem Kristall (feste Translation und Rotation). Modifiziert nach Lit. <sup>[114]</sup> .....32
Abbildung 2.18:	Schematische Darstellung von Schwärmen innerhalb eines Flüssigkristalls mit nematisch angeordneten Mesogenen und statistischer Verteilung der Schwarmausrichtungen. Bildliche Darstellung der Mesogen-Anordnungen bei verschiedenen Mesophasen. Modifiziert nach Lit. <sup>[114]</sup> .....33
Abbildung 2.19:	Schematische Darstellung eines flexiblen Polymers und die Parameter zur Berechnung der Persistenzlänge $q$ . Modifiziert nach Lit. <sup>[117]</sup> .....34
Abbildung 2.20:	Schematische Darstellung der dipolaren Wechselwirkung. a) Parallele (links) und antiparallele (rechts) Ausrichtung des Kernspins <b>A</b> unter Ausbildung zwei unterschiedlicher Magnetfelder. b) Daraus resultiert eine Aufspaltung des Signals der dipolaren Kopplung zwischen den Kernen <b>A</b> und <b>B</b> . Modifiziert nach Lit. <sup>[130]</sup> .....37
Abbildung 2.21:	Schematische Darstellung der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zweier Kernspins <b>A</b> und <b>B</b> in einem externen Magnetfeld in Abhängigkeit vom Winkel $\theta$ . Modifiziert nach Lit. <sup>[120]</sup> .....38
Abbildung 2.22:	Berechnung der residualen dipolaren Kopplung zweier Kerne <b>A</b> und <b>B</b> aus der isotropen skalaren Kopplungskonstanten $J_{AB}$ und der anisotropen Gesamtkopplungskonstanten $T_{AB}$ nach Gleichung 6. Modifiziert nach Lit. <sup>[138]</sup> .....39
Abbildung 2.23:	Wechsel des Bezugssystems aus einem laborfesten in ein molekülfestes Koordinaten System zur Beschreibung der zeitlich gemittelten Orientierung des internuklearen Vektors $RAB$ . Modifiziert nach Lit. <sup>[141]</sup> .....41
Abbildung 2.24:	Schematische Darstellung des Wahrscheinlichkeits-Tensors <b>P</b> als Ellipsoid in einem molekülfesten Koordinatensystem eines schwach orientierten Analyten. Modifiziert nach Lit. <sup>[141]</sup> .....42
Abbildung 2.25:	Vorgehen bei einer SVD-basierten Strukturanalyse. Modifiziert nach Lit. <sup>[146]</sup> .....43
Abbildung 2.26:	Schematische Darstellung von enantio- und diastereomorphen Wechselwirkungen zwischen chiralen Analyten und helikal-chiralen Mesogenen in einer LLC-Phase (links) und von homochiralen und heterochiralen Tensorvergleiche (rechts). .....45

Abbildung 2.27:	DLS-Untersuchung einer Probe des Block-Co-Polymers k-poly- <b>88-co-89</b> <sup>[7]</sup> in Wasser und einer Probe des Block-Co-Polymers k-poly- <b>90-co-89</b> <sup>[8]</sup> in einem Gemisch aus Wasser:THF (1:1 V/V). ....	48
Abbildung 2.28:	TEM-Aufnahmen einer Probe des Block-Co-Polymers k-poly- <b>88-co-89</b> <sup>[7]</sup> in einem Gemisch aus Wasser:THF (7:3 V/V). <sup>[148]</sup> .....	48
Abbildung 2.29:	GPC-Untersuchung des amphiphilen Block-Co-Polymers k-poly- <b>88-co-89</b> <sup>[7]</sup> . ....	49
Abbildung 2.30:	GPC-Analyse des Polymers e-poly- <b>88</b> <sup>[153]</sup> aus der [Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub> <b>23</b> katalysierten Emulsionspolymerisation im Vergleich zum „klassischen“ Polymer k-poly- <b>88</b> <sup>[11]</sup> . Grafik modifiziert nach Lit. <sup>[153]</sup> und Lit. <sup>[11]</sup> .....	51
Abbildung 2.31:	Tensorvergleich von (+) bzw. (-) IPC haltigen LLC-Phasen unter Angabe der jeweiligen GCB-Werte. Es wurden 18%ige (w/w) LLC Phasen des Polymers e-poly- <b>88</b> <sup>[153]</sup> und 19%ige (w/w) LLC-Phasen des Polymers k-poly- <b>88</b> <sup>[11]</sup> untersucht. Die LLC-Phasen des Polymers k-poly- <b>88</b> <sup>[11]</sup> beziehen sich auf das Polymer AK-259 <sup>[11]</sup> . Grafik modifiziert nach Lit. <sup>[153]</sup> .....	51
Abbildung 2.32:	Zeitabhängige Messung der Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals CDCl <sub>3</sub> von 20%igen (w/w) LLC-Phasen des Polymers e-poly- <b>88</b> <sup>[153]</sup> bei 300K. Modifiziert nach Lit. <sup>[153]</sup> .....	52
Abbildung 2.33:	Temperaturabhängige Messungen der Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals CDCl <sub>3</sub> einer a) 16%igen (w/w) LLC-Phase des Polymers k-poly- <b>95</b> <sup>[10]</sup> und b) einer 16%igen (w/w) und 20%igen (w/w) LLC-Phase des Polymers k-poly- <b>95</b> <sup>[155]</sup> . Abbildung a) Modifiziert nach Lit. <sup>[10]</sup> .....	54
Abbildung 2.34:	Temperaturabhängige Messungen der Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals CDCl <sub>3</sub> einer a) 20%igen (w/w) LLC-Phase des Polymers k-poly- <b>95</b> <sup>[156]</sup> und b) einer 20%igen (w/w) LLC-Phase des Polymers k-poly- <b>95</b> <sup>[157]</sup> . Ausgefüllte Symbole stehen für ein vollständig anisotropes Signal, nicht ausgefüllte Symbole kennzeichnen einen isotropen Anteil bei der <sup>2</sup> H-NMR-Messung. ....	54
Abbildung 3.1:	Fragestellung und Zielsetzung der vorliegenden Dissertation. ....	55
Abbildung 3.2:	Phenylacetylene, welche in Rh-TPV-initiierten Scale-up-Reaktionen untersucht werden sollten. Bei den Strukturen handelt es sich um Monomere von etablierten Polymeren, welche als erfolgreiche Alignment-Medien im Arbeitskreis REGGELIN entwickelt wurden. ....	56
Abbildung 4.1:	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (500 MHz, 300 K, CDCl <sub>3</sub> ) des PA-PEG-2000 Monomers <b>92</b> zur Bestätigung der erfolgreichen Synthese. ....	63
Abbildung 4.2:	<sup>1</sup> H-NMR-Vergleichsspektren (500 MHz, 300 K, CDCl <sub>3</sub> ). A: TPV-OH-Edukt <b>137</b> . B: Tosyl-PEG-2000 <b>140</b> als Edukt. C: Untersuchte Substanz aus der Umsetzung der oben genannten Verbindungen. ....	69
Abbildung 4.3:	<sup>1</sup> H-NMR-Vergleichsspektren (300 MHz, 300 K, CDCl <sub>3</sub> ). A: TPV-OH-Edukt <b>147</b> . B und C: Untersuchte Reaktionsgemische bei der Umsetzung der Verbindung <b>147</b> mit Ts-PEG <b>140</b> unter Verwendung von K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> und NaH. ....	71
Abbildung 4.4:	Ausschnitte aus <sup>1</sup> H-NMR-Spektren (300 MHz, 300 K, CDCl <sub>3</sub> ). A: TPV-Br <b>159</b> als Edukt. B: Nach einer Lithiierung mit Li (s) in Et <sub>2</sub> O und Quenchen mit MeOH. Das neuentstandene Olefinproton der Verbindung <b>159-Q</b> bei 6.92 ppm mit einer Intensität von 1 und die restlichen aromatischen Protonen mit einer Intensität von 15 verdeutlichen die vollständige Umsetzung des Bromids zum Lithium. Eine Lithiierung mit <i>n</i> -BuLi in Toluol und anschließendes Quenchen mit MeOH liefert ein nahezu identisches Ergebnis. ....	76

Abbildung 4.5:	Chromatogramme der Größenausschlusschromatographie der Oligomere/Polymere von PPA-Val-dec poly- <b>88</b> . ....	78
Abbildung 4.6:	Chromatogramme der Größenausschlusschromatographie der Polymere poly- <b>88</b> -e/f/g. Beweis einer stetig größer werdenden Polymerkette bei einer stufenweisen Zugabe des Monomers <b>88</b> .....	80
Abbildung 4.7:	Vergleich zweier $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (300 MHz, 300 K, $\text{CDCl}_3$ ). Oben: Ausgangsverbindung <b>130</b> mit dem erwartungsgemäßen Verhältnis der aromatischen- und der $t\text{BuMe}_2\text{Si}$ -Protonen mit 14:9:6. Unten: Mit MeOH gequenchte Lösung der Lithiierung. Das Protonen-Verhältnis von 35:9:6 weist auf eine teilweise Desilylierung hin. ....	84
Abbildung 4.8:	Vergleich der GPC-Ergebnisse zwischen dem geschützten (poly- <b>88</b> -h) und entschützten (poly- <b>8</b> -i) Homo-Polymer. ....	85
Abbildung 4.9:	Vergleich zweier $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (300 MHz, 300 K, $\text{CDCl}_3$ ). Oben: $t\text{BuMe}_2\text{Si}$ -geschütztes Homo-Polymer poly- <b>88</b> -h. Unten: Entschütztes Homo-Polymer poly- <b>88</b> -i. Beide Spektren weisen eine Silikon-Schliffett-Verunreinigung als Singulett bei 0.07 ppm auf.....	85
Abbildung 4.10:	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, 300 K, $\text{CDCl}_3$ ) der gequenchten Lösung <b>130-Q-k</b> zur Überprüfung der Lithiierung und der Stabilität von gebundenem TBS. ....	87
Abbildung 4.11:	GPC-Untersuchung des Homo-Polymers poly- <b>88</b> -k. Das ermittelte zahlenmittlere Molekulargewicht bezieht sich auf einen PS-Standard. ....	88
Abbildung 4.12:	Vergleich zweier $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (300 MHz, 300 K, $\text{CDCl}_3$ ). Oben: $t\text{BuMe}_2\text{Si}$ -geschütztes Homo-Polymer poly- <b>88</b> -j. Unten: In einer Eintopfreaktion gebildetes Co-Polymer. Beide Spektren weisen eine Silikon-Schliffett-Verunreinigung als Singulett bei 0.07 ppm auf.....	89
Abbildung 4.13:	GPC-Untersuchung der Polymere k-poly- <b>88</b> <sup>[135]</sup> aus der „klassischen“ Polymerisation und poly- <b>88</b> -l aus der Rh-TPV-initiierten Polymerisation ( $M_n$ : $2.41 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , PDI: 1.35). Theoretisches Molekulargewicht: $1.93 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . ....	92
Abbildung 4.14:	GPC-Analyse des PEG-Monomers <b>92</b> und des PPA-PEG-Homopolymers poly- <b>92</b> . Theoretisches Molekulargewicht des PEG-Polymers: $4.26 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Bei 19.2 min. findet sich das charakteristische Signal für nicht-reagiertes PA-PEG <b>92</b> ....	93
Abbildung 4.15:	Vergleich der GPC-Analysen zwischen poly- <b>88</b> -m und poly- <b>88</b> -n-co- <b>92</b> . Theoretisches Molekulargewicht des Homo-Polymers beträgt $3.86 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .....	95
Abbildung 4.16:	$^1\text{H}$ -NMR-Spektren (300 MHz, 300 K, $\text{CDCl}_3$ ) von poly- <b>88</b> -m (oben) und von poly- <b>88</b> -n-co- <b>92</b> (unten), welches die erwarteten Integral-Verhältnisse zwischen den beiden Blöcken besitzt und damit die erfolgreiche Bildung eines Block-Co-Polymers bestätigt. ....	95
Abbildung 4.17:	Vergleich der GPC-Analysen zwischen Homo-Polymer poly- <b>88</b> -o und Block-Co-Polymer poly- <b>88</b> -o-co- <b>92</b> . Theoretisches Molekulargewicht des Homo-Polymers beträgt $3.86 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . ....	97
Abbildung 4.18:	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500 MHz, 300 K, $\text{CDCl}_3$ ) von poly- <b>88</b> -o-co- <b>92</b> . Das Integral-Verhältnis der Methylsignale und der Methoxysignale ergibt eine effektive Polymerisation von 1 : 1000 : 100 (TPV : PA-Val-dec : PA-PEG) Wiederholungseinheiten. ....	97
Abbildung 4.19:	Temperaturabhängige CD-Spektren in $\text{CHCl}_3$ von poly- <b>88</b> -o (a) und poly- <b>88</b> -o-co- <b>92</b> (b). ....	98

Abbildung 4.20:	DLS-Untersuchung der Polymer-Proben von poly- <b>88</b> -o-co- <b>92</b> in unterschiedlichen Wasser : THF-Verhältnissen.....	99
Abbildung 4.21:	Links: Temperaturabhängiges CD-Spektrum von k-poly- <b>96</b> in CHCl <sub>3</sub> . Rechts: Verlauf der temperaturabhängigen molaren Elliptizität von k-poly- <b>96</b> bei 365 nm. ....	100
Abbildung 4.22:	Temperaturabhängige CD-Spektren in CHCl <sub>3</sub> von <b>a</b> : PPA-Val-Bu k-poly- <b>99</b> und <b>b</b> : PPA-Val-dec k-poly- <b>88</b> <sup>[135]</sup> .....	101
Abbildung 4.23:	Temperaturabhängige CD-Spektren in CHCl <sub>3</sub> von Polymeren aus der Rh-TPV-Katalyse. <b>a</b> : PPA-Val-Me poly- <b>96</b> , <b>b</b> : PPA-Val-Et poly- <b>97</b> , <b>c</b> : PPA-Val-Pr poly- <b>98</b> und <b>d</b> : als Referenz das Rh-TPV initiierte Polymer PPA-Val-dec poly- <b>88</b> -u (die Herstellung dieses Polymers wird in Abschnitt 4.5.1 gezeigt).....	103
Abbildung 4.24:	Temperaturabhängiger Verlauf der molaren Elliptizität bei 365 nm (1. COTTON-Effekt) der Polymere poly- <b>96</b> , poly- <b>97</b> , poly- <b>98</b> und poly- <b>88</b> -u. Werte entnommen aus den CD-Spektren der Abbildung 4.25. ....	103
Abbildung 4.25:	GPC-Analysen der PPA-Val-Alkyl-Polymere mit THF als Eluent. Chromatogramme der Polymere aus der Rh-Et <sub>3</sub> N-Katalyse sind rot und aus der Rh-TPV-Katalyse blau dargestellt.....	104
Abbildung 4.26:	GPC-Analyse des Polymers PPA-Val-Et poly- <b>97</b> mit DMF als Eluent. ....	105
Abbildung 4.27:	Temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals CDCl <sub>3</sub> in 20%igen (w/w) LLC-Proben von PPA-Val-Et poly- <b>97</b> (Kreis) und PPA-Val-Pr poly- <b>98</b> (Karo) mit 20 min. Äquilibrationszeit. Ausgefüllte Symbole kennzeichnen ein vollständig anisotropes Signal, nicht ausgefüllte Symbole einen isotropen Anteil bei der <sup>2</sup> H-NMR-Messung. Für genaue Messbedingungen siehe Abschnitt 6.6.2.....	106
Abbildung 4.28:	<sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (270 MHz, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ) des Polyphenylacetylens poly- <b>161</b> mit n=20 und einer bis- <i>N-N'</i> -Dimethylamin-Endgruppe zur Größenbestimmung. Abbildung modifiziert nach Lit <sup>[154]</sup> .....	107
Abbildung 4.29:	Misslungene Synthese der Verbindung <b>162</b> und weitere Überlegungen zur Herstellung von Silyl-funktionalisierter TPV-Initiatoren <b>163</b> und <b>164</b> . ....	108
Abbildung 4.30:	<b>a</b> : Ausschnitt aus einem <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (500 MHz, 300 K, CDCl <sub>3</sub> ) des bis- <i>t</i> Bu funktionalisierten Initiators <b>157</b> . <b>b</b> : GPC-Analyse des Polymers poly- <b>21</b> mit der bis- <i>t</i> Bu-Endgruppe. Theoretisches Molekulargewicht des Polymers: 9.96·10 <sup>3</sup> g·mol <sup>-1</sup> . <b>c</b> : <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (500 MHz, 300 K, CDCl <sub>3</sub> ) des Polymers poly- <b>21</b> zur Bestimmung der mittleren Anzahl der Wiederholungseinheit.....	109
Abbildung 4.31:	Oben: GPC-Analyse des Polymers poly- <b>90</b> -a. Theoretisches Molekulargewicht: 4.45·10 <sup>4</sup> g·mol <sup>-1</sup> . Unten: <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (300 MHz, 300 K, CDCl <sub>3</sub> ) zur Größenbestimmung des Polymers poly- <b>90</b> -a. ....	111
Abbildung 4.32:	Links: GPC-Analyse der Polymere poly- <b>90</b> -b mit n = 50 und poly- <b>90</b> -c mit n 0 500 Wiederholungseinheiten. Rechts: Ausschnitt aus einem <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum (300 MHz, 300 K, CDCl <sub>3</sub> ) des dreifach <i>t</i> Bu-funktionalisierten Initiators <b>158</b> . ....	112
Abbildung 4.33:	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren (300 MHz, 300 K, CDCl <sub>3</sub> ) von poly- <b>90</b> -b (oben) und poly- <b>90</b> -c (unten).....	113
Abbildung 4.34:	IR-Spektrum (KBr) des Polyradikals k-poly- <b>122</b> -b. Die Signale bei 1136cm <sup>-1</sup> und 1363 cm <sup>-1</sup> kennzeichnen das Vorhandensein einer N-O Streckschwingung in einem Radikal. <sup>[167]</sup> Das IR-Spektrum des Polyradikals k-poly- <b>122</b> -a weist nahezu identische Signale auf.....	115



Abbildung 4.35:	Ausschnitt aus $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (300 MHz, 300 K, $\text{CDCl}_3$ ) der Polyradikale k-poly- <b>122</b> -a (oben) und k-poly- <b>122</b> -b (unten).....	115
Abbildung 4.36:	Ausschnitt aus einem $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, 300 K, $\text{CDCl}_3$ ) des Polyradikals poly- <b>122</b> -c aus der Rh-TPV-Katalyse. ....	116
Abbildung 4.37:	Strukturen der Polymere, welche in Scale-up-Polymerisationen mittels Rh-TPV hergestellt und auf ihre Alignment-Medien-Eigenschaften in der NMR-basierten Strukturanalytik untersucht werden. ....	117
Abbildung 4.38:	GPC-Analyse des Polymers poly- <b>88</b> -p aus dem ersten 10-Gramm-Polymerisationsversuch von PA-Val-dec <b>88</b> . Theoretisches Molekulargewicht des Polymers: $1.93 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . ....	118
Abbildung 4.39:	GPC-Analyse des Polymers poly- <b>88</b> -q aus dem zweiten 10-Gramm-Polymerisationsversuch von PA-Val-dec <b>88</b> . Theoretisches Molekulargewicht des Polymers: $1.93 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . ....	119
Abbildung 4.40:	GPC-Analyse des Polymers poly- <b>88</b> -r aus dem dritten 10-Gramm-Polymerisationsversuch von PA-Val-dec <b>88</b> . Theoretisches Molekulargewicht des Polymers: $1.93 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . ....	120
Abbildung 4.41:	GPC-Analysen der 10-Gramm/5-Gramm-Polymere zur Bestätigung der Reproduzierbarkeit und der Polymerkettenlängen-Skalierbarkeit der Rh-TPV-initiierten Polymerisationen.....	122
Abbildung 4.42:	Temperaturabhängige CD-Spektren in Chloroform von Polymeren aus der Rh-TPV-Katalyse PPA-L-Val-dec poly- <b>88</b> -u (a), PPA-D-Val-dec poly- <i>ent</i> - <b>88</b> (b) und von Polymeren aus der Rh/ $\text{Et}_3\text{N}$ -Katalyse k-poly- <b>88</b> <sup>[11]</sup> (c) und k-poly- <i>ent</i> - <b>88</b> <sup>[11]</sup> (d). Graphik c) und d) modifiziert nach Lit. <sup>[11]</sup> .....	123
Abbildung 4.43:	Temperaturabhängige CD-Spektren in Chloroform von PPA-Val-dec poly- <b>88</b> mit n=10 Wiederholungseinheiten poly- <b>88</b> -a (a) und mit n=100 Wiederholungseinheiten poly- <b>88</b> -b (b) zur Verdeutlichung des Einflusses der Polymerkettenlänge auf die molare Elliptizität. Beide Polymere wurden mittels Rh-TPV hergestellt, die Synthese ist in Abschnitt 4.1.4 zu finden. ....	124
Abbildung 4.44:	Temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals $\text{CDCl}_3$ einer #3_20%igen (w/w) LLC-Probe von poly- <b>88</b> -p (durchgängige Linie), einer #1_20%igen (w/w) LLC-Probe von poly- <b>88</b> -q (Punkt-Strich-Linie) und einer #1_20%igen (w/w) LLC-Probe von poly- <b>88</b> -r (gestrichelte Linie), nach 5-10 min. Äquilibrationszeit. Die Proben mit poly- <b>88</b> -q und poly- <b>88</b> -r enthalten den Analyten IPC.....	125
Abbildung 4.45:	Temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals $\text{CDCl}_3$ einer LLC-Probe von a) k-poly- <b>88</b> <sup>[135]</sup> , #1_18% (w/w) und von b) k-poly- <b>88</b> <sup>[11]</sup> , 14.6% (w/w). ....	126
Abbildung 4.46:	Temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals $\text{CDCl}_3$ in einer #1_18%igen (w/w) und einer #2_15%igen (w/w) LLC-Probe von poly- <b>88</b> -s mit 10 min. Äquilibrationszeit. Ausgefüllte Symbole stehen für ein vollständig anisotropes Signal, nicht ausgefüllte Symbole kennzeichnen einen isotropen Anteil bei der $^2\text{H}$ -NMR-Messung. ....	127
Abbildung 4.47:	Temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals $\text{CDCl}_3$ in einer #1_18%igen (w/w) und einer #2_15%igen (w/w) LLC-Probe von poly- <b>88</b> -t mit 10 min. Äquilibrationszeit. Ausgefüllte Symbole stehen für ein vollständig anisotropes Signal, nicht ausgefüllte Symbole kennzeichnen einen isotropen Anteil bei der $^2\text{H}$ -NMR-Messung. ....	127

Abbildung 4.48:	Temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals $\text{CDCl}_3$ in einer #1_18%igen (w/w) und einer #2_15%igen (w/w) LLC-Probe von poly- <b>88</b> -u mit 10 min. Äquilibrationszeit. Ausgefüllte Symbole stehen für ein vollständig anisotropes Signal, nicht ausgefüllte Symbole kennzeichnen einen isotropen Anteil bei der $^2\text{H}$ -NMR-Messung.....	128
Abbildung 4.49:	Temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals $\text{CDCl}_3$ in einer #1_18%igen (w/w) LLC-Probe von poly- <i>ent</i> - <b>88</b> mit 20 min. Äquilibrationszeit.....	128
Abbildung 4.50:	Zeitabhängige Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q$ und die dazugehörige Halbwertsbreite FWHM ( <i>Full Width at Half Maximum</i> ) des Lösungsmittelsignals $\text{CDCl}_3$ bei 300 K in LLC-Phasen, bestehend aus den Polymeren PPA-Val-dec, welche mit unterschiedlichen Kettenlängen in einem Reaktor hergestellt wurden. Die beiden 20%igen LLC-Phasen enthalten den Analyten IPC.....	129
Abbildung 4.51:	Zeitabhängige Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q$ und die dazugehörige Halbwertsbreite FWHM ( <i>Full Width at Half Maximum</i> ) des Lösungsmittelsignals $\text{CDCl}_3$ bei 300 K von a) einer 18%igen LLC-Phase des Polymers poly- <b>88</b> -u und b) einer 16.6%igen LLC-Phase des Polymers k-poly- <b>88</b> <sup>[11]</sup> . Graphik b) modifiziert nach Lit. <sup>[11]</sup> .....	130
Abbildung 4.52:	Zeitabhängige Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q$ und die dazugehörige Halbwertsbreite FWHM ( <i>Full Width at Half Maximum</i> ) des Lösungsmittelsignals $\text{CDCl}_3$ bei 300 K von a) einer 20%igen (w/w) LLC-Phase des Polymers poly- <b>88</b> -p und b) einer 20%igen (w/w) LLC-Phase des Polymers poly- <b>88</b> -q. Beide Polymere wurden in einem Kolben mittels Rh-TPV hergestellt.....	131
Abbildung 4.53:	Strukturformeln von (+) IPC <b>94</b> und (-) IPC <i>ent</i> - <b>94</b> mit Nummerierung der Kohlenstoffatome, sowie das Strukturmodell von (-) IPC.....	131
Abbildung 4.54:	Ermittlung der Gesamtkopplungskonstante am Beispiel einer C2-H2 Kopplung von IPC. Bild a) zeigt schematisch ein CLIP-HSQC Spektrum. Das Kreuzsignal von C2-H2 wird durch das Auslesen der F2-Spur aus dem 2-dimensionalen Spektrum (b) in ein 1-dimensionales Spektrum (c) extrahiert. Das Spektrum von (c) wird dupliziert, mit dem ursprünglichen Spektrum übereinander gelegt und das rechte Signalmaximum auf das linke Maximum möglichst deckungsgleich verschoben (d). Die Verschiebung in [Hz] entspricht der Gesamtkopplungskonstante $T_{\text{CH}}$ .....	132
Abbildung 4.55:	Zwei übereinander gelagerte CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K, $\text{CDCl}_3$ ) des Polymers poly- <b>88</b> -s. Kreuzsignale in rot zeigen das Spektrum der LLC-Phase #4_20% (w/w) mit (+) IPC <b>94</b> und in blau das Spektrum der LLC-Phase #3_20% (w/w) mit (-) IPC <i>ent</i> - <b>94</b> .....	133
Abbildung 4.56:	Ausschnitt aus zwei übereinander gelagerten CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K, $\text{CDCl}_3$ ) des Polymers poly- <b>88</b> -u. Signale in rot zeigen das Spektrum der LLC-Phase #3_17% (w/w) mit (+) IPC <b>94</b> und in blau das Spektrum der LLC-Phase #4_17% (w/w) mit (-) IPC <i>ent</i> - <b>94</b> .....	134
Abbildung 4.57:	Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K, $\text{CDCl}_3$ ) mit poly- <b>88</b> -u LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #3_17% (w/w) mit $\Delta\nu_{Q(\text{vor CLIP})}=148.0$ Hz und $\Delta\nu_{Q(\text{nach CLIP})}=149.1$ Hz . Blaue Balken: (-) IPC, #4_17% (w/w) mit $\Delta\nu_{Q(\text{vor CLIP})}=145.1$ Hz und $\Delta\nu_{Q(\text{nach CLIP})}=146.0$ Hz. ....	135
Abbildung 4.58:	Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K, $\text{CDCl}_3$ ) mit poly- <b>88</b> -u LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #5_15% (w/w) mit $\Delta\nu_{Q(\text{vor CLIP})}=104.1$ Hz und $\Delta\nu_{Q(\text{nach CLIP})}=105.1$ Hz . Blaue Balken: (-) IPC, #6_15% (w/w) mit $\Delta\nu_{Q(\text{vor CLIP})}=103.5$ Hz und $\Delta\nu_{Q(\text{nach CLIP})}=104.6$ Hz. ....	135
Abbildung 4.59:	Ausschnitt aus zwei übereinander gelagerten CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K, $\text{CDCl}_3$ ) des Polymers poly- <i>ent</i> - <b>88</b> . Signale in rot zeigen das Spektrum der	



	LLC-Phase #2_17% (w/w) mit (+) IPC <b>94</b> und in blau das Spektrum LLC-Phase #3_17% (w/w) mit (-) IPC <i>ent-94</i> . ....	136
Abbildung 4.60:	Gegenüberstellung der Polymerisationsmethoden mit den resultierenden Polymereigenschaften. ....	140
Abbildung 4.61:	GPC-Untersuchung des Polymers poly- <b>90</b> -d mit a) nur THF als Laufmittel und b) THF+Diethanolamin (DEA) als Laufmittel. ....	143
Abbildung 4.62:	GPC-Untersuchung des Polymers poly- <b>90</b> -d mit DMF als Eluent (PMMA-Standard). Rote Linie zeigt die Messung des UV-Detektors, grüne Linie zeigt die Messung des Refraktometers und der graue Verlauf zeigt den vorherrschenden Pumpendruck während der Chromatographie. Theoretisches Molekulargewicht: $2.21 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ...	143
Abbildung 4.63:	GPC-Untersuchung der Polymere k-poly- <b>90</b> <sup>[170]</sup> und k-poly- <b>90</b> <sup>[135]</sup> aus der Rh/Et <sub>3</sub> N-Katalyse mit THF als Laufmittel. ....	144
Abbildung 4.64:	Temperaturabhängige CD Spektren der Polymere k-poly- <b>90</b> <sup>[170]</sup> und k-poly- <b>90</b> <sup>[135]</sup> in jeweils Chloroform. ....	144
Abbildung 4.65:	a) Temperaturabhängiges CD-Spektrum in Chloroform von poly- <b>90</b> -d (Rh-TPV-Katalyse in einem Reaktor). b) Temperaturverlauf der molaren Elliptizität bei 363 nm (Maximum des 1. COTTON-Effektes) der vorgestellten PPA-Asp-Bn <sub>2</sub> Polymere. ....	145
Abbildung 4.66:	Schimmern einer 20%igen (w/w) LLC-Phase (in CDCl <sub>3</sub> ) des Polymers poly- <b>90</b> -d im Gegenlicht. ....	146
Abbildung 4.67:	Temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals CDCl <sub>3</sub> bei einer 20%igen (w/w) LLC-Probe von poly- <b>90</b> -d (Quadrate) und einer 20%igen (w/w) LLC-Probe von k-poly- <b>90</b> <sup>[135]</sup> (Dreiecke) mit 5-10 min. Äquilibrationszeit. Die Probe mit poly- <b>90</b> -d enthält den Analyten IPC. Ausgefüllte Symbole stehen für ein vollständig anisotropes Signal, nicht ausgefüllte Symbole kennzeichnen einen isotropen Anteil bei der <sup>2</sup> H-NMR-Messung. ....	146
Abbildung 4.68:	Links: Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K, CDCl <sub>3</sub> ) mit poly- <b>90</b> -d LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #2_20% (w/w) mit $\Delta v_{Q(\text{vor CLIP})}=302.2 \text{ Hz}$ und $\Delta v_{Q(\text{nach CLIP})}=302.2 \text{ Hz}$ . Blaue Balken: (-) IPC, #1_20% (w/w) mit $\Delta v_{Q(\text{vor CLIP})}=385.2 \text{ Hz}$ und $\Delta v_{Q(\text{nach CLIP})}=385.2 \text{ Hz}$ . Rechts: C1-H1 und C2-H2 Kreuzkopplungen von (+) IPC (rot) und (-) IPC (blau) aus CLIP-HSQC-Spektren zur Verdeutlichung der Spektren-Qualität. ....	147
Abbildung 4.69:	GPC-Analyse der Polymere poly- <b>91</b> -a und poly- <b>91</b> -b mit THF als Laufmittel. Das Signal des Polymers poly- <b>91</b> -b liegt an der Ausschlussgrenze der Chromatographiesäule. ....	149
Abbildung 4.70:	Schematische Darstellung einer Probenherstellung zur Messung des Zirkulardichroismus einer LLC-Phase. ....	150
Abbildung 4.71:	a) Temperaturabhängiges CD-Spektrum in Chloroform von poly- <b>91</b> -b bei einer Verdünnung von $9.6 \cdot 10^{-3} \text{ mg/mL}$ . b) CD-Spektren einer 10%igen (w/w) LLC-Phase des Polymers poly- <b>91</b> -b bei 0°C, 10°C und 20°C in Chloroform bei einer Polymerkonzentration von 168 mg/mL. ....	151
Abbildung 4.72:	Quadrupolaufspaltung $\Delta v_Q$ und die dazugehörige Halbwertsbreite FWHM ( <i>Full Width at Half Maximum</i> ) des Lösungsmittelsignals CDCl <sub>3</sub> als Funktion der Zeit in einem Magnetfeld einer #1_18%igen (w/w) LLC-Probe des Polymers poly- <b>91</b> -b. ....	152
Abbildung 4.73:	Temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals CDCl <sub>3</sub> bei einer 12%igen (w/w) LLC-Phase von poly- <b>91</b> -a (Quadrate), einer 18%igen (w/w)	

	LLC-Phase von poly- <b>91</b> -b (Kreise) und einer 18%igen (w/w) LLC-Phase von k-poly- <b>91</b> <sup>[135]</sup> (Dreiecke) mit 5-10 min. Äquilibrationszeit. Die Proben mit poly- <b>91</b> -a und k-poly- <b>91</b> <sup>[135]</sup> enthalten den Analyten IPC. ....	152
Abbildung 4.74:	Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K, CDCl <sub>3</sub> ) mit poly- <b>91</b> -b LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #4_16% (w/w) mit $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=250.8\text{ Hz}$ und $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=250.8\text{ Hz}$ . Blaue Balken: (-) IPC, #5_16% (w/w) mit $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=246.8\text{ Hz}$ und $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=246.6\text{ Hz}$ . Rechts: C1-H1 und C2-H2 Kreuzkopplungen von (+) IPC (rot) und (-) IPC (blau) aus CLIP-HSQC-Spektren zur Verdeutlichung der Spektren-Qualität. ....	153
Abbildung 4.75:	GPC-Analysen der PPA-Phe-dec-Polymere poly- <b>95</b> -a, poly- <b>95</b> -b, <i>ent</i> -poly- <b>95</b> -c, k-poly- <b>95</b> <sup>[10]</sup> und <i>ent</i> -k-poly- <b>95</b> <sup>[10]</sup> mit THF als Laufmittel. Die letztgenannten Analysen sind modifiziert nach Lit. <sup>[10]</sup> .....	156
Abbildung 4.76:	Temperaturabhängige CD-Spektren in Chloroform von PPA-Phe-dec aus der Rh-TPV-Katalyse in einem Reaktor der Polymerchargen poly- <b>95</b> -a (a); poly- <b>95</b> -b (b) und poly- <i>ent</i> - <b>95</b> (c). Abbildung in d) zeigt den Temperaturverlauf der molaren Elliptizität bei 368 nm (Maximum des 1. COTTON-Effektes). ....	157
Abbildung 4.77:	a) Temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals CDCl <sub>3</sub> bei 16%igen (w/w) LLC-Phasen von poly- <b>95</b> -a (blau), poly- <b>95</b> -b (grün) und poly- <i>ent</i> - <b>95</b> (rot) mit 20 min. Äquilibrationszeit. Auch hier wurde der reversible Verlauf mit 300 K → 250 K → 315 K → 300 K gemessen. b) Quadrupolaufspaltung $\Delta v_Q$ und die dazugehörige Halbwertsbreite FWHM ( <i>Full Width at Half Maximum</i> ) des Lösungsmittelsignals CDCl <sub>3</sub> als Funktion der Zeit in einem Magnetfeld einer #1_16%igen (w/w) LLC-Probe des Polymers poly- <b>95</b> -a. ....	158
Abbildung 4.78:	Temperatur- und konzentrationsabhängige Messungen der Quadrupolaufspaltung von CDCl <sub>3</sub> in LLC-Phasen des literaturbekannten Polymers PPA-Phe-dec poly- <b>95</b> <sup>[10]</sup> zur Darstellung des ungewöhnlichen Temperaturverhaltens unter Ausbildung von verschiedenen Temperatur-Domänen. Abbildung modifiziert nach Lit. <sup>[10]</sup> .....	159
Abbildung 4.79:	Ausschnitt aus zwei übereinander gelagerten CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K, CDCl <sub>3</sub> ) von (+) und (-) IPC im Polymer poly- <b>95</b> -b. Signale in rot zeigen das Spektrum der LLC-Phase #2_16% (w/w) mit (+) IPC und in blau das Spektrum der LLC-Phase #1_16% (w/w) mit (-) IPC. ....	160
Abbildung 5.1:	Zusammenfassung der untersuchten Themengebiete in der vorliegenden Dissertation. ....	163
Abbildung 5.2:	a) Temperaturabhängiger Verlauf der molaren Elliptizität bei 365 nm (1. COTTON-Effekt) der Polymere poly- <b>96</b> , poly- <b>97</b> und poly- <b>98</b> in CHCl <sub>3</sub> . b) Temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals CDCl <sub>3</sub> in 20%igen (w/w) LLC-Proben von poly- <b>97</b> und poly- <b>98</b> . Es konnten keine verwertbaren Ergebnisse mit Polymer poly- <b>96</b> erhalten werden. ....	165
Abbildung 5.3:	Erfolgreiche Bestimmung der mittleren Wiederholungszahl der Polymere poly- <b>21</b> und poly- <b>90</b> -b mittels <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie. Die Bestimmung der Größe von poly- <b>90</b> -c ist aufgrund von sehr breiten Signalen im <sup>1</sup> H-NMR-Spektrum nicht möglich. ....	166
Abbildung 5.4:	Reaktor-unterstützte Scale-up-Polymerisation von Aminosäure-funktionalisierten Phenylacetylenen in bis zu 10 Gramm-Polymerisationsansätzen. ....	167
Abbildung 5.5:	Gegenüberstellung der Polymereigenschaften von PPA-Val-dec aus der Rh/Et <sub>3</sub> N-Katalyse und der Rh-TPV-Katalyse. ....	169
Abbildung 5.6:	Gegenüberstellung der LLC-Phasen-Eigenschaften von PPA-Phe-dec aus der Rh/Et <sub>3</sub> N-Katalyse und der Rh-TPV-Katalyse. ....	170

Abbildung 5.7:	Gegenüberstellung der LLC-Phasen-Eigenschaften von PPA-Asp-Bn <sub>2</sub> (poly- <b>90</b> ) und PPA-Glu-Bn <sub>2</sub> (poly- <b>91</b> ) jeweils aus der Rh/Et <sub>3</sub> N-Katalyse und der Rh-TPV-Katalyse. ....	171
Abbildung 5.8:	Zielstruktur eines TMS-funktionalisierten ( <b>163</b> ) bzw. eines TTMSS-funktionalisierten ( <b>164</b> ) TPV-Initiators zur Fortführung der Thematik der Polymergrößenbestimmung mittels <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie. ....	172
Abbildung 6.1:	Aufbau des Reaktors bei einer 10 g Polymerisation und Farb- und Viskositätsveränderung der Polymerisationslösung im Verlauf der Reaktion. ....	223
Abbildung 6.2:	a) Aufbau der Fällungsapparatur und gebildete Suspension nach vollständiger Fällung. c) Filtration der Suspension. d) Absaugung des Überstandes mittels der hier gezeigten Apparatur. ....	224
Abbildung 6.3:	Temperaturabhängige CD- und UV/Vis-Spektren in CHCl <sub>3</sub> von a) PPA-Val-dec poly- <b>88</b> -p (5.60 mg/500 mL) und b) PPA-Val-dec poly- <b>88</b> -q (5.19 mg/500 mL). ....	226
Abbildung 6.4:	Temperaturabhängige CD- und UV/Vis-Spektren in CHCl <sub>3</sub> von a) PPA-Val-dec poly- <b>88</b> -r (5.64 mg/500 mL) und b) PPA-Val-dec poly- <b>88</b> -s (5.14 mg/500 mL). ....	226
Abbildung 6.5:	Temperaturabhängige CD- und UV/Vis-Spektren in CHCl <sub>3</sub> von a) PPA-Val-dec poly- <b>88</b> -t (6.04 mg/500 mL) und b) PPA-Val-dec poly- <b>88</b> -u (5.50 mg/500 mL). ....	226
Abbildung 6.6:	Temperaturabhängige CD- und UV/Vis-Spektren in CHCl <sub>3</sub> von a) PPA-D-Val-dec poly- <i>ent</i> - <b>88</b> (5.50 mg/500 mL) und b) PPA-Asp-Bn <sub>2</sub> poly- <b>90</b> -d (5.73 mg/500 mL). ....	227
Abbildung 6.7:	Temperaturabhängige CD- und UV/Vis-Spektren in CHCl <sub>3</sub> von a) PPA-Glu-Bn <sub>2</sub> poly- <b>91</b> -b (4.81 mg/500 mL) und b) PPA-Phe-dec poly- <b>95</b> -a (5.98 mg/500 mL). ....	227
Abbildung 6.8:	Temperaturabhängige CD- und UV/Vis-Spektren in CHCl <sub>3</sub> von a) PPA-Phe-dec poly- <b>95</b> -b (5.50 mg/500 mL) und b) PPA-D-Phe-dec poly- <i>ent</i> - <b>95</b> (5.90 mg/500 mL). ..	227
Abbildung 6.9:	2D-Spektren aus <sup>2</sup> H-Image-Experimenten zweier LLC-Phasen in CDCl <sub>3</sub> . Links: Vollständig homogene LLC-Phase. Rechts: Nicht homogene LLC-Phase, was durch das Vorhandensein von anisotropen und isotropen Signalen des Lösungsmittels gekennzeichnet ist. ....	236
Abbildung 7.1:	GPC-Analyse des literaturbekannten PPA-Val-dec Polymers k-poly- <b>88</b> <sup>[135]</sup> aus der Rh/Et <sub>3</sub> N-Katalyse. ....	237
Abbildung 7.2:	GPC-Analysen der literaturbekannten PPA-Val-dec Polymere k-poly- <b>88</b> <sup>[11]</sup> und k-poly- <i>ent</i> - <b>88</b> <sup>[11]</sup> aus der Rh/Et <sub>3</sub> N-Katalyse. ....	237
Abbildung 7.3:	GPC-Analysen der literaturbekannten PPA-Phe-dec Polymere k-poly- <b>95</b> <sup>[10]</sup> , k-poly- <i>ent</i> - <b>95</b> <sup>[10]</sup> und k-poly- <b>95</b> <sup>[155]</sup> aus der Rh/Et <sub>3</sub> N-Katalyse. ....	238
Abbildung 7.4:	Temperaturabhängige CD-Spektren in CHCl <sub>3</sub> der literaturbekannten PPA-Phe-dec Polymere k-poly- <b>95</b> <sup>[10]</sup> und k-poly- <i>ent</i> - <b>95</b> <sup>[10]</sup> aus der Rh/Et <sub>3</sub> N-Katalyse. ....	238
Abbildung 7.5:	Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K, CDCl <sub>3</sub> ) mit poly- <b>88</b> -p LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #1_18% (w/w) mit Δv <sub>Q(vor CLIP)</sub> =124.7 Hz und Δv <sub>Q(nach CLIP)</sub> =124.5 Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #2_20% (w/w) mit Δv <sub>Q(vor CLIP)</sub> =174.7 Hz und Δv <sub>Q(nach CLIP)</sub> =174.6 Hz. ....	240
Abbildung 7.6:	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen D <sub>exp</sub> und der zurückgerechneten Kopplungen D <sub>calc</sub> für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Val-dec poly- <b>88</b> -p. ....	240

Abbildung 7.7:	Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K, CDCl <sub>3</sub> ) mit poly- <b>88-q</b> LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #2_20% (w/w) mit $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=132.5$ Hz und $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=132.2$ Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #1_20% (w/w) mit $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=138.2$ Hz und $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=138.1$ Hz. ....	241
Abbildung 7.8:	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{exp}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{calc}$ für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Val-dec poly- <b>88-q</b> . ....	241
Abbildung 7.9:	Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K, CDCl <sub>3</sub> ) mit poly- <b>88-r</b> LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #3_17% (w/w) mit $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=126.9$ Hz und $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=126.8$ Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #4_17% (w/w) mit $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=155.5$ Hz und $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=155.3$ Hz. ....	242
Abbildung 7.10:	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{exp}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{calc}$ für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Val-dec poly- <b>88-r</b> . ....	242
Abbildung 7.11:	Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K, CDCl <sub>3</sub> ) mit poly- <b>88-s</b> LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #5_17% (w/w) mit $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=116.9$ Hz und $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=116.8$ Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #6_17% (w/w) mit $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=148.1$ Hz und $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=148.0$ Hz. ....	243
Abbildung 7.12:	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{exp}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{calc}$ für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Val-dec poly- <b>88-s</b> . ....	243
Abbildung 7.13:	Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K, CDCl <sub>3</sub> ) mit poly- <b>88-t</b> LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #3_17% (w/w) mit $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=132.4$ Hz und $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=131.9$ Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #4_17% (w/w) mit $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=128.1$ Hz und $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=128.3$ Hz. ....	244
Abbildung 7.14:	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{exp}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{calc}$ für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Val-dec poly- <b>88-t</b> . ....	244
Abbildung 7.15:	Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K, CDCl <sub>3</sub> ) mit poly- <b>88-u</b> LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #3_17% (w/w) mit $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=148.0$ Hz und $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=149.1$ Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #4_17% (w/w) mit $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=145.1$ Hz und $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=146.0$ Hz. ....	245
Abbildung 7.16:	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{exp}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{calc}$ für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Val-dec poly- <b>88-u</b> . ....	245
Abbildung 7.17:	Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K, CDCl <sub>3</sub> ) mit poly- <b>88-u</b> LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #5_15% (w/w) mit $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=104.1$ Hz und $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=105.1$ Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #6_15% (w/w) mit $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=103.5$ Hz und $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=104.6$ Hz. ....	246
Abbildung 7.18:	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{exp}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{calc}$ für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Val-dec poly- <b>88-u</b> . ....	246
Abbildung 7.19:	Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K, CDCl <sub>3</sub> ) mit poly- <b>ent-88</b> LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #2_17% (w/w) mit $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=134.4$ Hz und $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=135.1$ Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #3_17% (w/w) mit $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=118.5$ Hz und $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=119.3$ Hz. ....	247

Abbildung 7.20:	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{\text{exp}}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{\text{calc}}$ für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Val-dec poly- <b>ent-88</b> .....	247
Abbildung 7.21:	Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K, $\text{CDCl}_3$ ) mit poly- <b>90-d</b> LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #2_20% (w/w) mit $\Delta v_{\text{Q(vor CLIP)}}=302.2$ Hz und $\Delta v_{\text{Q(nach CLIP)}}=302.2$ Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #1_20% (w/w) mit $\Delta v_{\text{Q(vor CLIP)}}=385.2$ Hz und $\Delta v_{\text{Q(nach CLIP)}}=385.2$ Hz.....	248
Abbildung 7.22:	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{\text{exp}}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{\text{calc}}$ für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Asp-Bn <sub>2</sub> poly- <b>90-d</b> .....	248
Abbildung 7.23:	Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K, $\text{CDCl}_3$ ) mit poly- <b>91-a</b> LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #1_12% (w/w) mit $\Delta v_{\text{Q(vor CLIP)}}=162.6$ Hz und $\Delta v_{\text{Q(nach CLIP)}}=162.6$ Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #2_12% (w/w) mit $\Delta v_{\text{Q(vor CLIP)}}=160.3$ Hz und $\Delta v_{\text{Q(nach CLIP)}}=160.2$ Hz.....	249
Abbildung 7.24:	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{\text{exp}}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{\text{calc}}$ für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Glu-Bn <sub>2</sub> poly- <b>91-a</b> .....	249
Abbildung 7.25:	Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K, $\text{CDCl}_3$ ) mit poly- <b>91-b</b> LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #2_12% (w/w) mit $\Delta v_{\text{Q(vor CLIP)}}=162.6$ Hz und $\Delta v_{\text{Q(nach CLIP)}}=162.1$ Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #3_12% (w/w) mit $\Delta v_{\text{Q(vor CLIP)}}=161.0$ Hz und $\Delta v_{\text{Q(nach CLIP)}}=161.1$ Hz.....	250
Abbildung 7.26:	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{\text{exp}}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{\text{calc}}$ für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Glu-Bn <sub>2</sub> poly- <b>91-b</b> .....	250
Abbildung 7.27:	Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K, $\text{CDCl}_3$ ) mit poly- <b>91-b</b> LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #4_16% (w/w) mit $\Delta v_{\text{Q(vor CLIP)}}=250.8$ Hz und $\Delta v_{\text{Q(nach CLIP)}}=250.8$ Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #5_16% (w/w) mit $\Delta v_{\text{Q(vor CLIP)}}=246.8$ Hz und $\Delta v_{\text{Q(nach CLIP)}}=246.6$ Hz.....	251
Abbildung 7.28:	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{\text{exp}}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{\text{calc}}$ für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Glu-Bn <sub>2</sub> poly- <b>91-b</b> .....	251
Abbildung 7.29:	Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K, $\text{CDCl}_3$ ) mit poly- <b>95-a</b> LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #1_16% (w/w) mit $\Delta v_{\text{Q(vor CLIP)}}=88.3$ Hz und $\Delta v_{\text{Q(nach CLIP)}}=88.3$ Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #2_16% (w/w) mit $\Delta v_{\text{Q(vor CLIP)}}=98.6$ Hz und $\Delta v_{\text{Q(nach CLIP)}}=98.6$ Hz.....	252
Abbildung 7.30:	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{\text{exp}}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{\text{calc}}$ für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Phe-dec poly- <b>95-a</b> .....	252
Abbildung 7.31:	Extrahierten RDCs aus CLIP-HSQC Spektren (500 MHz, 300 K, $\text{CDCl}_3$ ) mit poly- <b>95-b</b> LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #2_16% (w/w) mit $\Delta v_{\text{Q(vor CLIP)}}=107.8$ Hz und $\Delta v_{\text{Q(nach CLIP)}}=107.7$ Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #1_16% (w/w) mit $\Delta v_{\text{Q(vor CLIP)}}=113.8$ Hz und $\Delta v_{\text{Q(nach CLIP)}}=113.8$ Hz.....	253
Abbildung 7.32:	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{\text{exp}}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{\text{calc}}$ für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Phe-dec poly- <b>95-b</b> .....	253
Abbildung 7.33:	Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K, $\text{CDCl}_3$ ) mit poly- <b>ent-95</b> LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #2_16% (w/w) mit	

$\Delta\nu_{Q(\text{vor CLIP})}=96.2\text{ Hz}$  und  $\Delta\nu_{Q(\text{nach CLIP})}=96.1\text{ Hz}$ . Blaue Balken: (-) IPC, #1\_16% (w/w) mit  $\Delta\nu_{Q(\text{vor CLIP})}=107.2\text{ Hz}$  und  $\Delta\nu_{Q(\text{nach CLIP})}=107.2\text{ Hz}$ . ..... 254

Abbildung 7.34: Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{\text{exp}}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{\text{calc}}$  für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Phe-dec poly-*ent*-**95**. ..... 254

Abbildung 7.35: Balkendiagramme entnommen aus Lit<sup>[11]</sup>. Kopplungen von (+)-IPC in einer LLC-Phase von PPA-L-Phe (rot, k-poly-**95**<sup>[10]</sup>, 16.1% (w/w);  $\Delta\nu_{Q(\text{LTD, 288 K})} = 92\text{ Hz}$ ;  $\Delta\nu_{Q(\text{MTD, 303 K})} = 31\text{ Hz}$ ;  $\Delta\nu_{Q(\text{HTD, 316 K})} = 23\text{ Hz}$ ) und (-) IPC in einer LLC-Phase von PPA-L-Phe (blau, k-poly-**95**<sup>[10]</sup>, 19.8% (w/w);  $\Delta\nu_{Q(\text{LTD, 274 K})} = 142\text{ Hz}$ ;  $\Delta\nu_{Q(\text{MTD, 297 K})} = 51\text{ Hz}$ ;  $\Delta\nu_{Q(\text{HTD, 312 K})} = 39\text{ Hz}$ ). Die Kopplungen von (+) IPC wurden jeweils auf das Verhältnis der Quadrupolaufspaltungen normiert. Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben. .... 255



---

## Verzeichnis der Schemata

---

Schema 2.1:	Mechanismen einer Übergangsmetall-katalysierten Polymerisation von substituierten Acetylenen. <sup>[20]</sup> .....5
Schema 2.2:	Links: Nb-katalysierte Polymerisation von 1-TMS-1-propin <b>5</b> zur Darstellung des Gas-permeablen Polymers PTMSP poly- <b>5</b> . Rechts: Das weiterentwickelte Polymer poly-[1-phenyl-2- <i>p</i> -(trimethylsilyl)-phenylacetylen] (PTMSDPA) poly- <b>7</b> mit einer verbesserten thermischen Stabilität. ....6
Schema 2.3:	Erste Rhodium-katalysierte Polymerisation von Phenylacetylen <b>21</b> unter Verwendung des Wilkinson-Katalysators <b>22</b> <sup>[47]</sup> und hocheffiziente Polymerisation von Phenylacetylen <b>21</b> unter Verwendung des Rh/Et <sub>3</sub> N-Katalysators <b>24</b> . <sup>[50]</sup> .....9
Schema 2.4:	Erste kontrollierte, lebende Block-Co-Polymerisation von Phenylacetylen <b>21</b> und 4-Methoxy-Phenylacetylen <b>26</b> unter Verwendung des Rh-Komplexes <b>25</b> . <sup>[52]</sup> .....10
Schema 2.5:	Links: Lebende Polymerisation von Phenylacetylen <b>21</b> unter Verwendung des Rh-Komplexes <b>34</b> . Rechts: Nachweis der lebenden Polymerisation durch die Darstellung der zeitlichen Umsetzung des Monomers <b>21</b> bei wiederholter Monomerzugabe. Rechte Abbildung entnommen aus Lit. <sup>[60]</sup> .....12
Schema 2.6:	Mögliche Mechanismen einer Rh-katalysierten Polymerisation von Phenylacetylen. (pel = phenylethynyl). Schema entnommen aus Lit. <sup>[17]</sup> .....13
Schema 2.7:	Erste Polymerisation eines optisch aktiven Alkyl-Acetylen <b>44</b> unter Erhalt eines helikal-chiralen Polymers. <sup>[72]</sup> .....16
Schema 2.8:	Versuche zur kontrollierten, Lösungsmittel-bedingten Umwandlung der gestreckten, <i>cis-transoidalen</i> Konformation des Polymers poly- <b>21</b> (Poly-Y (yellow)). Durch Behandlung mit Acetylaceton (acac) wird reversibel das rote, kontrahierte, <i>cis-cisoidale</i> Polymer (Poly-R (red)) erhalten. Durch die Behandlung von Poly-Y mit Chloroform-Dampf entsteht mit der Zeit das ebenfalls kontrahierte, <i>cis-cisoidale</i> Polymer (Poly-B (black)). Rechts sind die berechneten Strukturen der Polymere poly- <b>21</b> (Y) und (R). $\Theta$ beschreibt den Winkel zweier CC-Doppelbindungen in der Polymerkette. Schema modifiziert nach Lit. <sup>[76]</sup> .....19
Schema 2.9:	Rh/Et <sub>3</sub> N-katalysierte Polymerisation des Acetylen <b>48</b> . Das Schema rechts zeigt eine mögliche Polymer-Konformation, wobei die einzelnen Bereiche innerhalb der Polymerkette durch die Rotation der Alkylreste der Polymerseitenketten von poly- <b>48</b> erzeugt werden. <sup>[77]</sup> .....20
Schema 2.10:	Darstellung eines helikal-chiralen CoPolymers poly- <b>54-co-55</b> aus der scalemischen Mischung <sup>[86]</sup> nach enzymatischer Racematspaltung des Alkohols <i>rac</i> - <b>54</b> . <sup>[88]</sup> .....22
Schema 2.11:	Schematische Darstellung einer induzierten und konservierten helikalen Chiralität von Polyacetylenen mit achiralen Wiederholungseinheiten. ....23
Schema 2.12:	Schematische Darstellung der Komplexierung eines chiralen Amins an das optisch inaktive disubstituierte Polymer poly- <b>64</b> unter Ausbildung einer helikal-chiraler Polymerkette. Nach vollständiger Entfernung des chiralen Amins bleibt die Vorzugsorientierung der Helix bestehen. Abbildung modifiziert nach Lit. <sup>[95]</sup> .....24
Schema 2.13:	Darstellung des helikal-chiralen Block-Co-Polymers poly- <b>70-b-66</b> nach dem HSSP-Prinzip und Verwendung des Polymers als Ligand bei der asymmetrischen Additionsreaktion von ZnEt <sub>2</sub> <b>72</b> an Benzaldehyd <b>71</b> . Schema modifiziert nach Lit. <sup>[3c]</sup> 25

Schema 2.14:	Verwendung der optisch aktiven Rh-Katalysatoren <b>74</b> und <i>ent</i> - <b>74</b> <sup>[99]</sup> sowie der Aminosäure-funktionalisierten Rh-Katalysatoren <b>75</b> und <b>76</b> <sup>[41c]</sup> zur gangselektiven, asymmetrischen Polymerisation des achiralen Acetylens <b>66</b> .....	26
Schema 2.15:	Lebende Polymerisation des chiralen Monomers <b>78</b> unter Ausbildung einer chiralen Helix und dadurch induzierte Chiralität bei der Polymerisation des zweiten Blocks, bestehend aus Monomer <b>66</b> . Die Abkürzungen c-t und c-c stehen für <i>cis-transoidal</i> und <i>cis-cisoidal</i> . <sup>[100]</sup> .....	27
Schema 2.16:	Selektive Herstellung einer rechtsgängigen oder einer linksgängigen Polyacetylenkette poly- <b>79</b> in einer nematischen LC-Phase aus ( <i>R</i> )- <b>81</b> oder ( <i>S</i> )- <b>81</b> unter Verwendung des Ziegler-Natta-Katalysators <b>80</b> . Schema modifiziert nach Lit. <sup>[101]</sup> .....	28
Schema 2.17:	Bildung eines Partikels bestehend aus poly- <b>82</b> mit einem optisch aktiven Kern und dessen Verwendung für eine asymmetrische Polymerisation des achiralen Monomers <b>83</b> nach dem HSSP-Prinzip. Rechts: TEM-Aufnahme des Partikels. Schema modifiziert nach Lit. <sup>[103]</sup> .....	28
Schema 2.18:	Rh/Et <sub>3</sub> N-katalysierte Polymerisation des Valin-funktionalisierten Phenylacetylens <b>88</b> . Das resultierende Polymer bildet eine stabile, helikal-chirale Konformation aus, welche die Ausbildung einer LLC-Phase ermöglicht. ....	35
Schema 2.19:	Erste Rh/Et <sub>3</sub> N-initiierte Synthese eines amphiphilen Block-Co-Polymers k-poly- <b>88-co-89</b> <sup>[7]</sup> ausgehend von PA-Val-dec <b>88</b> und PA-PEG-5000 <b>89</b> nach KREITER <i>et al.</i> <sup>[7]</sup> .....	46
Schema 2.20:	Erste Rh/Et <sub>3</sub> N-initiierte Synthese eines amphiphilen Block-Co-Polymers k-poly- <b>90-co-89</b> <sup>[8]</sup> ausgehend von PA-Asp-Bn <sub>2</sub> <b>90</b> und PA-PEG-5000 <b>89</b> nach IRMER <i>et al.</i> <sup>[8]</sup> ...	47
Schema 2.21:	Erste Rh/Et <sub>3</sub> N-initiierte Synthese eines amphiphilen Block-Co-Polymers k-poly- <b>91-co-92</b> <sup>[8]</sup> ausgehend von PA-Glu-Bn <sub>2</sub> <b>91</b> und PA-PEG-2000 <b>92</b> nach IRMER <i>et al.</i> <sup>[8]</sup> ...	47
Schema 2.22:	Erfolgversprechendstes Experiment einer Emulsionspolymerisation von PA-Val-dec <b>88</b> zur Herstellung des Polymers e-poly- <b>88</b> <sup>[153]</sup> .....	50
Schema 2.23:	Vorgestellte Synthese des Polymers k-poly- <b>95</b> <sup>[10]</sup> nach REGGELIN <i>et al.</i> <sup>[10]</sup> .....	53
Schema 2.24:	Reproduktion der Rh/Et <sub>3</sub> N-initiierten Polymerisation von PA-Phe-dec <b>95</b> zum Polymer k-poly- <b>95</b> <sup>[155]</sup> nach Literatur <sup>[10]</sup> .....	53
Schema 4.1:	Retrosynthetische Analyse der Aminosäure-funktionalisierten Phenylacetylen-Monomere. Die Retrosynthese der Monomere <i>ent</i> - <b>88</b> und <i>ent</i> - <b>95</b> erfolgt analog zu <b>88</b> bzw. <b>95</b> .....	58
Schema 4.2:	Synthese von <i>p</i> -Acetylenbenzoesäure <b>53</b> ausgehend von <i>p</i> -Brom-benzoesäure <b>100</b> . ....	58
Schema 4.3:	Synthese von Tosylat-Decylestern ( <b>113</b> , <b>114</b> , <i>ent</i> - <b>114</b> ) ausgehend von L-Valin <b>102</b> , L-Phenylalanin <b>103</b> und D-Phenylalanin <i>ent</i> - <b>103</b> . ....	59
Schema 4.4:	Synthese von Asparaginsäuredibenzylester <b>115</b> und Glutaminsäuredibenzylester <b>116</b> als Tosylat-Salze.....	59
Schema 4.5:	Synthese der Monomere PA-Val-dec <b>88</b> , PA-L-Phe <b>95</b> , PA-D-Phe <i>ent</i> - <b>95</b> , PA-Asp-Bn <sub>2</sub> <b>90</b> und PA-Glu-Bn <sub>2</sub> <b>91</b> .....	60
Schema 4.6:	Darstellung des Monomers PA-Val-methyl <b>96</b> ausgehend von Valin <b>102</b> . ....	61
Schema 4.7:	Herstellung der Monomere PA-Val-Et <b>97</b> , PA-Val-Pr <b>98</b> und PA-Val-Bu <b>99</b> ausgehend vom Aktivester <b>119</b> . ....	61



Schema 4.8:	Synthese des MeO-PEG-2000-funktionalisierten Phenylacetylen <b>92</b> mit ~45 Wiederholungseinheiten.....	63
Schema 4.9:	Retrosynthetische Analyse des Phenylacetylen-Radikals <b>122</b> .....	64
Schema 4.10:	Synthese von <i>p</i> -Acetylenbenzaldehyd <b>123</b> ausgehend vom Bromid <b>125</b> .....	64
Schema 4.11:	Synthese des Dihydroxyamin-Sulfat-Salzes <b>128</b> .....	65
Schema 4.12:	Darstellung des radikalischen Phenylacetylen-Monomers <b>122</b> .....	65
Schema 4.13:	Retrosynthetische Analyse des TBS-O-funktionalisierten TPV-Initiators <b>130</b> .....	66
Schema 4.14:	Herstellung des Methoxy-funktionalisierten TPV-Olefins <b>132</b> ausgehend von <i>p</i> -Methoxyphenyllessigsäure <b>136</b> .....	67
Schema 4.15:	Darstellung des TBS-geschützten TPV-Initiators <b>130</b> .....	67
Schema 4.16:	Synthese des PEG-funktionalisierten Initiators <b>141</b> ausgehend von <i>p</i> -Toluolsulfonsäurechlorid <b>139</b> und MeO-PEG-2000 <b>121</b> .....	68
Schema 4.17:	Synthese des zweifach chlorierten TPV-OH-Initiators <b>147</b> .....	70
Schema 4.18:	Reaktionsbedingungen zur Herstellung des PEG-funktionalisierten Initiators <b>148-a</b> bzw. <b>148-b</b> ausgehend vom zweifach chlorierten TPV-OH-Initiator <b>147</b> .....	71
Schema 4.19:	Synthese der beiden Varianten <i>t</i> Bu-funktionalisierter TPV-Initiatoren <b>157</b> und <b>158</b> .....	73
Schema 4.20:	Reaktionsschritte und präparative Durchführung einer Rh-TPV-initiierten Polymerisation von Phenylacetylen.....	75
Schema 4.21:	Synthese der Oligomere/Polymere von PA-Val-dec <b>88</b> zur Bestätigung der Skalierbarkeit der Polymerkettenlänge.....	77
Schema 4.22:	Syntheseroute zur Bestätigung des lebenden Charakters einer Rh-TPV-katalysierten Polymerisation von PA-Val-dec <b>88</b> unter einer stufenweisen Zugabe des Monomers.....	79
Schema 4.23:	Drei untersuchte Syntheserouten zur Herstellung von amphiphilen Block-Co-Polymeren auf Polyphenylacetylen-Basis.....	81
Schema 4.24:	Syntheseroute zur Herstellung des amphiphilen Block-Co-Polymers poly- <b>88-i-co-160</b> – Weg A.....	83
Schema 4.25:	Mechanismus einer TBS-Entschützung von Phenol <b>161</b> mit TBAF und einer möglichen Weiterreaktion des Phenolates <b>162</b> zum Polymer <b>163</b> .....	86
Schema 4.26:	Syntheseroute zur Herstellung des amphiphilen Block-Co-Polymers poly- <b>88-j-co-160</b> – Weg A.....	87
Schema 4.27:	Die erfolgreiche Bildung der Makroinitiatoren <b>141</b> und <b>148</b> konnte nicht nachgewiesen werden.....	90
Schema 4.28:	Reaktionsbedingungen einer Rh/Et <sub>3</sub> N-initiierten Polymerisation (a) und einer Rh-TPV-initiierten Polymerisation (b) von PA-Val-dec <b>88</b> .....	91
Schema 4.29:	Untersuchung der Rh-TPV-initiierten Polymerisation des PEG-funktionalisierten Phenylacetylen-Monomers <b>92</b> .....	92

Schema 4.30:	Durchführung einer Block-Co-Polymer-Synthese unter sukzessiver Monomer Zugabe – Weg-C.....	94
Schema 4.31:	Durchführung einer angepassten Block-Co-Polymer-Synthese im Gramm-Maßstab unter sukzessiver Monomer-Zugabe – Weg-C.....	96
Schema 4.32:	Rhodium-Et <sub>3</sub> N-initiierte Polymerisation von PA-Val-Me <b>96</b> zum Polymer k-poly- <b>96</b> ..	100
Schema 4.33:	Rhodium-Et <sub>3</sub> N-initiierte Polymerisation von PA-Val-Bu <b>99</b> zum Polymer k-poly- <b>99</b> ...	101
Schema 4.34:	Rh-TPV-initiierte Polymerisationen zur Herstellung von PPA-Val-Me poly- <b>96</b> , PPA-Val-Et poly- <b>97</b> und PPA-Val-Pr poly- <b>98</b> . ....	102
Schema 4.35:	Polymerisation von Phenylacetylen <b>21</b> (theoretisch 94 Äq.) mittels Rh und zweifach <i>t</i> -Bu-funktionalisiertem TPV <b>157</b> . ....	109
Schema 4.36:	Darstellung des bis- <i>t</i> Bu endgruppenfunktionalisierten Polymers poly- <b>90</b> -a. ....	110
Schema 4.37:	Darstellung des tris- <i>t</i> Bu-endgruppenfunktionalisierten Polymers mit n = 50 (poly- <b>90</b> -b) und n = 500 (poly- <b>90</b> -c) Wiederholungseinheiten. ....	112
Schema 4.38:	Zwei Syntheserouten zur Darstellung der Polyradikale k-poly- <b>122</b> -a (Weg A) und k-poly- <b>122</b> -b (Weg B) durch eine Rh/Et <sub>3</sub> N-initiierte Polymerisation. ....	114
Schema 4.39:	Darstellung des Polyradikals poly- <b>122</b> -c ausgehend von bis <i>t</i> Bu-TPV <b>157</b> . ....	116
Schema 4.40:	Erster 10-Gramm-Polymerisationsversuch von PA-Val-dec <b>88</b> mittels Rh-TPV; Monomer konzentriert, Polymerisation in einem Kolben. ....	118
Schema 4.41:	Zweiter 10-Gramm-Polymerisationsversuch von PA-Val-dec <b>88</b> mittels Rh-TPV; Monomer verdünnt, Polymerisation in einem Kolben. ....	119
Schema 4.42:	Dritter 10-Gramm-Polymerisationsversuch von PA-Val-dec <b>88</b> mittels Rh-TPV; Monomer verdünnt, Polymerisation in einem Reaktor.....	120
Schema 4.43:	Reproduktion und Kettenlängenskalierung der 10-Gramm-Polymerisationen von <b>88</b> und die 5-Gramm-Polymerisation von <i>ent</i> - <b>88</b> mittels Rh-TPV in einem Reaktor. ....	121
Schema 4.44:	5 Gramm-Polymerisationsversuch von PA-Asp-Bn <sub>2</sub> <b>90</b> mittels Rh-TPV in einem Reaktor. ....	142
Schema 4.45:	Ein 10-Gramm-Polymerisationsansatz (poly- <b>91</b> -a) und ein 5-Gramm-Polymerisationsansatz (poly- <b>91</b> -b) von PA-Glu-Bn <sub>2</sub> <b>91</b> mittels Rh-TPV in einem Reaktor bei unterschiedlicher Monomer-Konzentration. ....	149
Schema 4.46:	Darstellung von jeweils 5 Gramm der Polymere poly- <b>95</b> -a und poly- <b>95</b> -b und von 10 Gramm des Polymers poly- <i>ent</i> - <b>95</b> aus den entsprechenden Monomeren PPA-Phe-dec <b>95</b> bzw. <i>ent</i> - <b>95</b> mittels Rh-TPV in einem Reaktor. ....	155
Schema 5.1:	Erfolgreiche Bildung des amphiphilen Block-Co-Polymers poly- <b>88</b> -o-co- <b>92</b> durch eine Rh-TPV-initiierte Polymerisation. ....	164
Schema 5.2:	Rh-TPV-initiierte Polymerisation der PA-Val-Alkyl-Monomere <b>96</b> , <b>97</b> und <b>98</b> .....	165
Schema 5.3:	Konzept zur möglichen Klärung der Ursache der Enantiomeren-Differenzierung. ....	173

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1:	Gegenüberstellung der theoretischen und experimentellen Polymergrößen der hergestellten Oligomere/Polymere von PPA-Val-dec poly- <b>88</b> . Das ermittelte $M_n$ bezieht sich auf das Hauptsignal des jeweiligen Polymers. ....	78
Tabelle 4.2:	Theoretische und experimentelle Polymergrößen der Syntheseroute zur Überprüfung des lebenden Polymerisationscharakters. ....	80
Tabelle 4.3:	Mittels GPC bestimmte Molmassen der Homo-Polymere poly- <b>88</b> -h (TBS-geschützt) und poly- <b>88</b> -i (Endgruppe mit freiem -OH). ....	85
Tabelle 4.4:	Zusammensetzung der wässrigen Polymer Proben von poly- <b>88</b> -o-co- <b>92</b> zur Untersuchung des Aggregationsverhaltens mittels DLS. ....	98
Tabelle 4.5:	Ergebnisse der GPC-Analysen und die Ausbeuten der Polymere aus Schema 4.43. ....	121
Tabelle 4.6:	Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen der Scale-up-Polymerisationen von PA-L-Val-dec <b>88</b> bzw. von PA-D-Val-dec <i>ent</i> - <b>88</b> . ....	125
Tabelle 4.7:	Betrag der GCB-Werte aus dem Alignment-Tensor-Vergleich der LLC-Proben mit (+) IPC (rosa Felder) und (-) IPC (hellblaue Felder) der Polymere PPA-Val-dec. Die zum Vergleich verwendeten Tensoren von k-poly- <b>88</b> <sup>[11]</sup> sind der Literatur <sup>[11]</sup> entnommen. ....	138
Tabelle 4.8:	Betrag der GCB-Werte aus dem Alignment-Tensor-Vergleich der LLC-Proben mit (+) IPC (rosa Felder) und (-) IPC (hellblaue Felder) der Polymere PPA-Asp-Bn <sub>2</sub> . Die zum Vergleich verwendeten Tensoren von k-poly- <b>90</b> <sup>[135]</sup> sind der Literatur <sup>[135]</sup> entnommen. ....	147
Tabelle 4.9:	Betrag der GCB-Werte aus dem Alignment-Tensor-Vergleich der LLC-Proben mit (+) IPC (rosa Felder) und (-) IPC (hellblaue Felder) der Polymere PPA-Glu-Bn <sub>2</sub> . Die zum Vergleich verwendeten Tensoren von k-poly- <b>91</b> <sup>[135]</sup> sind der Literatur <sup>[135]</sup> entnommen. ....	154
Tabelle 4.10:	Betrag der GCB-Werte aus dem Alignment-Tensor-Vergleich der LLC-Proben mit (+) IPC (rosa Felder) und (-) IPC (hellblaue Felder) der Polymere PPA-Phe-dec. Die zum Vergleich verwendeten Tensoren von k-poly- <b>95</b> <sup>[10]</sup> sind der Literatur <sup>[10]</sup> entnommen. Alle LLC-Proben der Polymere aus der Rh-TPV-Polymerisation wurden bei 300 K untersucht. Die genauen Messtemperaturen der LLC-Proben der Polymere k-poly- <b>95</b> <sup>[10]</sup> sind in Literatur <sup>[10]</sup> zu finden. ....	161
Tabelle 6.1:	Reaktionsansätze der Rh/Et <sub>3</sub> N initiierten Polymerisationsversuche. Wenn nicht anders vermerkt wurde bei den Versuchen ein effektives Initiator : Monomer-Verhältnis von 1:500 verwendet. ....	219
Tabelle 6.2:	Reaktionsansätze der Rh-TPV initiierten Polymerisationsversuche. ....	222
Tabelle 6.3:	Spezifische Drehwerte der Polymere PPA-Val-Me poly- <b>96</b> , PPA-Val-Et poly- <b>97</b> und PPA-Val-Pr poly- <b>98</b> in Chloroform bei verschiedenen Wellenlängen. ....	222
Tabelle 6.4:	Scale-up Reaktionsansätze der Rh-TPV initiierten Polymerisationsversuche. Die Versuche poly- <b>88</b> -p und poly- <b>88</b> -q wurden in einem Kolben durchgeführt. Die Polymerisation der restlichen Versuche fand in einem Reaktor statt. ....	225
Tabelle 6.5:	Spezifische Drehwerte der Scale-up Polymere in Chloroform bei verschiedenen Wellenlängen. ....	225

---

Tabelle 6.6:	Zusammensetzung der anisotropen NMR-Proben. ....	234
Tabelle 7.1:	Zuordnung der chemischen Verschiebung $\delta$ und der $^1J$ Kopplungen in isotroper Lösung von (+) IPC <b>94</b> bzw. (-) IPC <i>ent</i> - <b>94</b> . ....	239

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

AcOH	Essigsäure
ADEQUATE	<i>adequate sensitivity double quantum transfer</i>
AFM	<i>atomic force microscopy</i>
Äq.	Äquivalente
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
CD	Circulardichroismus
CDI	<i>N,N'</i> -Carbonyldiimidazol
CLIP-HSQC	<i>clean inphase heteronuclear single quantum coherence</i>
cod	1,5-Cyclooctadien
COSY	<i>correlated spectroscopy</i>
d	Dublett
$\delta$	chemische Verschiebung
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett von einem Dublett
DEA	Diethanolamin
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMAP	4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dt	Dublett von einem Triplet
EA	Elementaranalyse
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimid Hydrochlorid
EE	Essigsäureethylester
EtOH	Ethanol
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HMQC	<i>heteronuclear multiple quantum coherence</i>
HOSu	<i>N</i> -Hydroxysuccinimid
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
Hz	Hertz
INADEQUATE	<i>incredible natural abundance double quantum transfer</i>
<i>J</i>	skalare Kopplung
Lit.	Literatur
LLC	<i>lyotropic liquid crystalline</i>
m	Multiplett
M	Mol pro Liter
MeOH	Methanol
$M_n$	zahlenmittleres Molekulargewicht
nbd	2,5-Norbornadien
NOE	Nuclear-Overhauser-Enhancement

---

PDI	Polydispersitätsindex
PE	Petroleumether
PEG	Polyethylenglykol
PFT	Puls-Fourier-Transform
PPA	Polyphenylacetylen
ppm	parts per million
s	Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
RDC	residuale dipolare Kopplung
rpm	Umdrehungen pro Minute
RT	Raumtemperatur
t	Triplett
TBAF	tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy
tfb	Tetraflourobenzobarrelen
THF	Tetrahydrofuran
TOCSY	<i>total correlated spectroscopy</i>

---

## 1. Einleitung

---

Die hohe Funktionalität von makromolekularen Naturstoffen, wie zum Beispiel von Proteinen oder der DNA, resultiert aus ihren präzise geordneten Sekundärstrukturen. Dabei spielt die strukturelle Konformationen einer Helix eine besondere Rolle.<sup>[1]</sup> Es ist daher nicht verwunderlich, dass die Wissenschaft großes Interesse an der Herstellung und Untersuchung von synthetisch herstellbaren, helikalen Polymeren besitzt.<sup>[2]</sup> In diesem Zusammenhang nehmen Polyphenylacetylene einen besonderen Stellenwert ein, da sie zum einen ein elektronenreiches, konjugiertes Polyen-Rückgrat besitzen und zum anderen in der Lage sind helikale Strukturen auszubilden.

Durch eine Einführung von Substituenten kann sowohl ein Einfluss auf die Elektronendichte, als auch auf die helikale Konformation ausgeübt werden. Werden darüber hinaus enantiomerenreine Substituenten verwendet, kann die Gangrichtung der Helix selektiv gesteuert werden. Damit werden optisch aktive Polymere erhalten, welche in asymmetrischer Organokatalyse<sup>[3]</sup>, als chirale Sensoren<sup>[4]</sup>, in HPLC-Säulen als chirale stationäre Phase<sup>[5]</sup> oder als optisch aktive Mesogene in lyotrop flüssigkristallinen Phasen (*lyotropic liquid crystalline*, LLC-Phasen)<sup>[6]</sup> Anwendungen finden.

Zur Verwendung von Aminosäure-funktionalisierten, helikal-chiralen Polyphenylacetylenen in asymmetrischer, mizellarer Organokatalyse wurde von REGGELIN *et al.* die Synthese von amphiphilen Block-Co-Polymeren und eine erfolgreiche Bildung von mizellaren Überstrukturen in wässrigen Medien vorgestellt.<sup>[7],[8]</sup>

Die Fähigkeit Aminosäure-funktionalisierter Polyphenylacetylene zur Ausbildung von LLC-Phasen wurde erneut von REGGELIN *et al.* ausgenutzt, um diese Polymere als schwach-orientierende Medien in der NMR-Spektroskopie, zur Messung von residualen dipolaren Kopplungen (RDCs), zu verwenden.<sup>[9],[10]</sup> Diese anisotropen Kopplungen, welche Winkel- und Distanzinformationen besitzen, können zu einer Strukturanalyse und ferner, da es sich um helikal-chirale Orientierungsmedien handelt, zur Bestimmung der relativen Konfiguration von chiralen Molekülen genutzt werden. Die Stärke der RDC-basierten Strukturanalyse konnte schließlich durch eine erfolgreiche Bestimmung der relativen Konfiguration von drei Naturstoffen bestätigt werden.<sup>[11]</sup>

---

Die Verwendung von Polyphenylacetylenen als orientierende Medien in LLC-Phasen stellt ein passendes Beispiel dafür dar, dass die Funktionalität der Makromoleküle in direktem Zusammenhang mit dem Ordnungsgrad des Mesogen-Ensembles und damit mit der Größe bzw. mit der Massenverteilung der Polymere steht. Eine mangelhafte Polymerisationskontrolle unter Verwendung eines Rh/Et<sub>3</sub>N-Initiators führt nämlich dazu, dass Ergebnisse auf makromolekularer Ebene (Polymergröße von Homo- und Block-Co-Polymeren) und/oder auf molekularer Ebene (Analyt-Orientierung in einer LLC-Phase) teilweise nicht reproduziert werden konnten.

Ausgehend von dieser Problemstellung beschäftigt sich die vorliegende Dissertation zum einen mit der Etablierung einer Vinyl-Rhodium-katalysierten Polymerisationsmethode zur kontrollierten Darstellung von Aminosäure-funktionalisierten Polyphenylacetylenen nach REGGELIN *et al.* Weiterhin sollte das orientierende Verhalten dieser Polymere in einer LLC-Phase untersucht und mögliche Rückschlüsse aus dem Zusammenhang zwischen Analyt-Orientierung und Molmassenverteilung der Polymere gezogen werden. Ergänzend dazu sollte die Vinyl-Rhodium-Polymerisationsmethode zur kontrollierten Herstellung von amphiphilen Block-Co-Polymeren für eine potentielle asymmetrische mizellare Katalyse verwendet werden.



---

## 2. Stand der Forschung

---

Der folgende Abschnitt lässt sich in drei Themen-Blöcke unterteilen. Im ersten Block werden die besonderen Eigenschaften der Polyacetylene diskutiert, wie diese hergestellt werden und in welchen Bereichen sie Anwendungen finden. Der zweite Block befasst sich mit dem theoretischen Hintergrund der NMR-basierten Strukturaufklärung unter Verwendung von Polyphenylacetylenen als Orientierungsmedien. Im dritten Block wird schließlich gezeigt, dass eine Notwendigkeit zur Etablierung einer modifizierten Polymerisationsmethode besteht, um Aminosäure-funktionalisierte Polyphenylacetylene nach REGGELIN *et al.* herzustellen.

### 2.1 Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Polyacetylenen

Die erste Polymerisation von unsubstituiertem Acetylen gelang der Arbeitsgruppe von G. NATTA *et al.*<sup>[12]</sup> im Jahr 1958. Den Grundstein für viele Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Polyacetylene legten jedoch SHIRAKAWA *et al.* Dabei wurde im Jahr 1974<sup>[13]</sup> die erste Synthese von dünnen Polyacetylen-Filmen durch die Verwendung des Katalysators  $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4\text{-Et}_3\text{Al}$  vorgestellt und im Jahr 1977 konnte durch eine Dotierung dieser Filme mit elementarem Iod eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit der Polymere erzeugt werden.<sup>[14]</sup> Obwohl diese Polyacetylen-Filme aufgrund der schlechten Löslichkeit und der Luftempfindlichkeit anfangs nur wenig Anwendungsmöglichkeiten fanden, so wurde die Entwicklung von stabilen, substituierten Polyphenylacetylenen dennoch stark vorangetrieben. Für diese Vorarbeiten auf dem Gebiet der leitfähigen Polymere wurde HIDEKI SHIRAKAWA zusammen mit ALAN J. HEEGER und ALAN MACDIARMID im Jahr 2000 mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet.<sup>[15]</sup>

#### 2.1.1 Polymerisation substituierter Acetylene

Polyacetylene werden allgemein in drei Klassen aufgeteilt, unsubstituierte-, monosubstituierte- und disubstituierte-Polyacetylene. Aufgrund der geringeren Relevanz des einfachsten, unsubstituierten Polyacetylen wird dieses in der vorliegenden Arbeit nicht weiter behandelt. Den beiden substituierten Polymeren ist jedoch gleich, dass bei der Knüpfung zweier Monomere es zu einer *head-to-tail* oder einer *head-to-head* Verknüpfung

kommen kann. Hinzu kommt, dass in Abhängigkeit von dem Katalysator und dem Polymerisationsmechanismus die Monomere über eine Einfachbindung (Insertions-Mechanismus) oder eine Doppelbindung (Metathese-Mechanismus) verknüpft werden (Abbildung 2.1).<sup>[16]</sup>

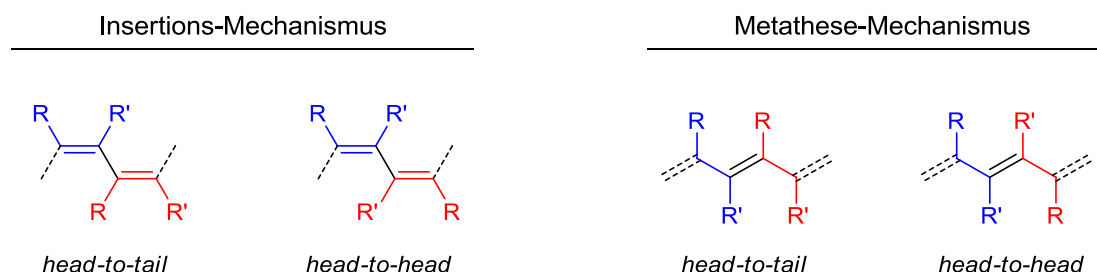


Abbildung 2.1: Mechanismusabhängige Regioselektivität der Knüpfung zweier substituierter Acetylen-Monomere bei einer Polymerisation.

Weiterhin kann das gebildete konjugierte Polymerrückgrat aus alternierenden CC-Einfachbindungen und CC-Doppelbindungen vier verschiedene Konformationen einnehmen, wobei die paarweise isomeren Konformere ebenfalls abhängig vom Mechanismus gebildet werden (Abbildung 2.2).<sup>[17]</sup>

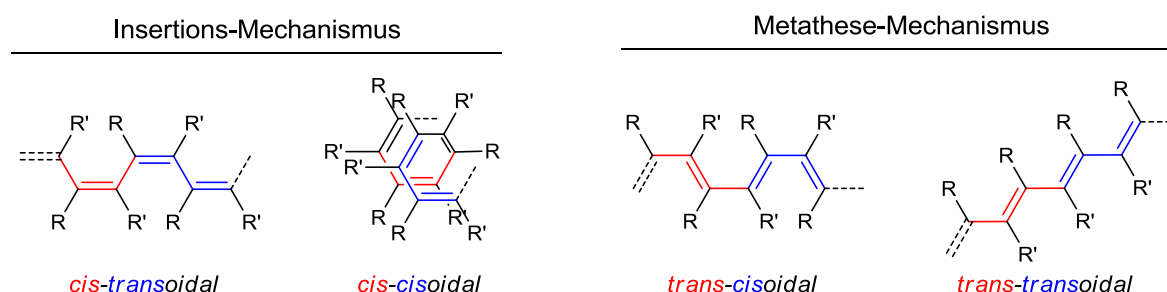
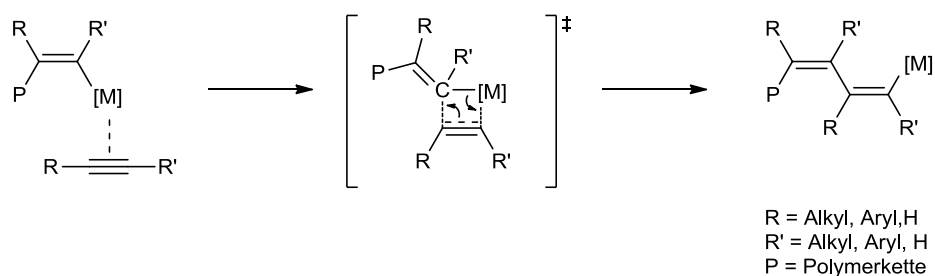


Abbildung 2.2: Mechanismusabhängige Konformationsisomere von substituierten Polyacetylenen.

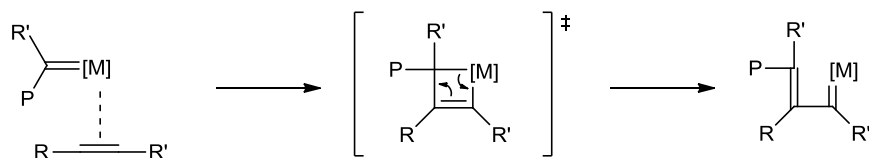
In Schema 2.1 sind die beiden Mechanismen gezeigt, welche in Abhängigkeit vom verwendeten Katalysator ablaufen können. Beim (Koordinations-) Insertions-Mechanismus oder auch Metall-Vinyl-Mechanismus (A) liegt eine Kohlenstoff-Metall-Einfachbindung vor. Als erstes erfolgt eine Koordination des freien Acetylen an das Metall, wobei im zweiten Schritt eine Insertion des Acetylen in die bestehende C-Metall-Bindung stattfindet. Auf diese Weise wird eine *cis*-Konformation der Hauptkette erhalten. Dieser Mechanismus wird später bei der Betrachtung der Rhodium-katalysierten Polymerisation näher behandelt. Der Metathese-Mechanismus oder auch Metall-Carben-Mechanismus (B) wurde bereits 1975 von

MASUDA *et al.*<sup>[18]</sup> für Übergangsmetalle der 6. Gruppe postuliert und durch zahlreiche Untersuchungen bestätigt.<sup>[19]</sup> Dabei erfolgt eine Metathese der CC-Dreifachbindung des Acetylen mit der Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung, wobei erst ebenfalls ein 4-Ring Intermediat gebildet wird und nach der anschließenden Ringöffnung die ursprüngliche CC-Dreifachbindung als CC-Einfachbindung in der Polymerkette vorliegt.

A: Insertions-Mechanismus oder Metall-Vinyl-Mechanismus



B: Metathese-Mechanismus oder Metall-Carben-Mechanismus



Schema 2.1: Mechanismen einer Übergangsmetall-katalysierten Polymerisation von substituierten Acetylenen.<sup>[20]</sup>

Bei der Auswahl geeigneter Katalysatoren zur Polymerisation von mono- bzw. disubstituierten Acetylenen kommen Übergangsmetalle der Gruppen 5, 6, 8, 9 und 10 in Frage. Es kann allerdings eine grobe Einteilung der geeigneten Paare, bedingt durch die sterische Hinderung der Monomere, gemacht werden. In der Regel werden bei disubstituierten Acetylenen, aufgrund ihrer erhöhten sterischen Hinderung, fast ausschließlich Übergangsmetalle der Gruppen 5 und 6 verwendet. Nachfolgend werden einige Beispiele für die Katalyse und Anwendungsbeispiele der erhaltenen disubstituierten Polyacetylene vorgestellt.

### Disubstituierte Polyacetylene:

Aufgrund der sterischen Hinderung benötigt die Polymerisation von zweifach substituierten Acetylenen meist höhere Temperaturen. Interessanterweise sind die disubstituierten Polymere mit identischen Substituenten oder Substituenten ähnlicher Größe unlöslich in gängigen Lösungsmitteln. Bei nur aliphatischen Substituenten sind die erhaltenen Polymere farblos. Erst durch die Anwesenheit von aromatischen Gruppen bekommen die Polymere meist eine

gelbliche Farbe.<sup>[21]</sup> Selbst hier spielt die Größe der Substituenten bei der Wahl des Katalysators eine Rolle. Monomere mit kleineren Resten werden von Molybdän- oder Wolfram-Katalysatoren umgesetzt. Die Reaktion dieser Monomere mit Niob oder Tantal liefert meist nur Cyclotrimer Verbindungen. Im Gegensatz liefert die Polymerisation von Acetylenen mit großen Substituenten mittels Niob oder Tantal lange Polymerketten, während keine Reaktion mittels Molybdän und Wolfram stattfindet. Allgemein kann jedoch gesagt werden, dass die Polymerisation unter Verwendung dieser Katalysatoren nach dem Metathese-Mechanismus abläuft.<sup>[22]</sup> Einige Beispiele für solche Katalysatoren sind in Abbildung 2.3 gezeigt.

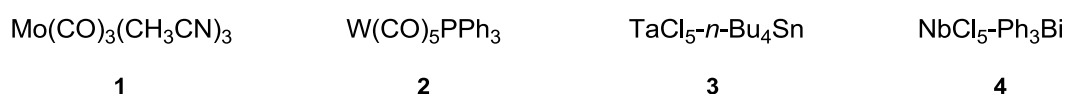
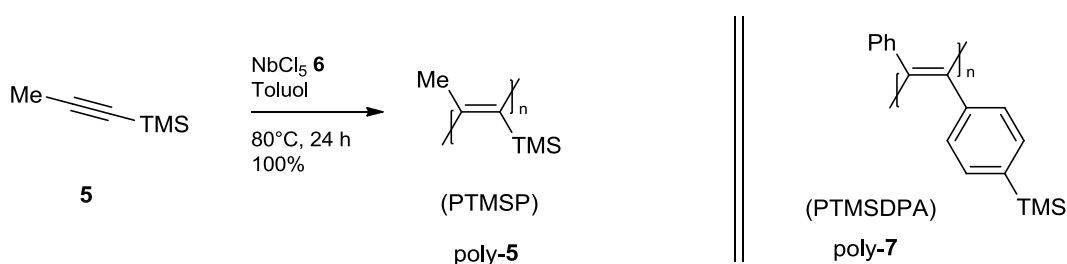


Abbildung 2.3: Beispiele für Katalysatoren zur Polymerisation von disubstituierten Acetylenen. Mo-Komplex **1**<sup>[22]</sup>, W-Komplex **2**<sup>[22]</sup>, Ta-Komplex **3**<sup>[23]</sup>, Nb-Komplex **4**<sup>[24]</sup>.

Obwohl die Anzahl der Katalysatoren mit Metallen der 5. und 6. Gruppe überschaubar ist, so hat sich das Forschungsfeld der Polymerisation disubstituierter Acetylene aufgrund des 1983 publizierten Polymers poly-(1-trimethylsilyl-1-propin) poly-**5** (PTMSP) rasant weiterentwickelt (Schema 2.2).<sup>[25]</sup> Dabei zeigt dieses Polymer die bislang beste Gaspermeabilität und dient als Vorzeigepolymer für die Weiterentwicklung der gaspermeablen Polymere wie z.B. das Polymer PTMSDPA poly-**7** (Schema 2.2, rechts).<sup>[21]</sup>



Schema 2.2: Links: Nb-katalysierte Polymerisation von 1-TMS-1-propin **5** zur Darstellung des Gaspermeablen Polymers PTMSP poly-**5**. Rechts: Das weiterentwickelte Polymer poly-[1-phenyl-2-*p*-(trimethylsilyl)-phenylacetylen] (PTMSDPA) poly-**7** mit einer verbesserten thermischen Stabilität.

Für weiterführende Informationen der Synthesen und Eigenschaften gaspermeabler Polyacetylene siehe umfassende Reviews von MASUDA *et al.*<sup>[26],[27]</sup> und Literatur<sup>[28]</sup>.

Aufgrund der höheren Stabilität disubstituierter Polyacetylene, im Vergleich zur einfachen Substitution, finden diese Polymere auch Anwendung auf dem Gebiet der Photo- und Elektrolumineszenz. Dabei zeigt das Polymer PTMSDPA poly-**7** bei Anregung durch Licht eine Fluoreszenz.<sup>[29]</sup> Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass Alkylsubstituenten, wie z.B. bei Polymeren poly-**8a** oder poly-**8b**<sup>[29]</sup> (Abb. 2.4), eine deutlich längere Fluoreszenz durch eine bessere Ausrichtung der Polymerkette bei der Verarbeitung ermöglichen. Das 1-Naphthol-funktionalisierte Polymer poly-**9**<sup>[30]</sup> (Abb. 2.4) zeigt in THF eine starke Emission des grünen Lichtes mit einer Effizienz von bis zu 98%. Aber auch Fluoren-funktionalisierte Polyacetylene wie z.B. das Polymer poly-**10**<sup>[31]</sup> (Abb. 2.4), welches mittels Ta-Katalysator **3** hergestellt wird, zeigen hervorragende Elektrolumineszenz-Eigenschaften und werden in *OLEDs* als Emitttermaterialien untersucht.

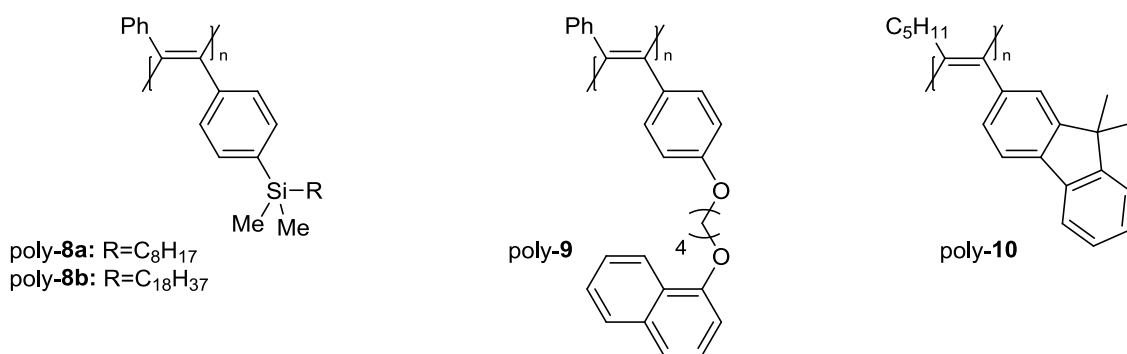


Abbildung 2.4: Strukturen disubstituierter Polyacetylene mit photoelektrischen Eigenschaften.

Da in der vorliegenden Arbeit nur monosubstituierte Polyacetylene behandelt wurden, werden an dieser Stelle die disubstituierten Polymere nicht weiter behandelt. Interessierten Lesern wird jedoch die Literatur<sup>[21],[27],[32],[33]</sup> empfohlen.

### Monosubstituierte Polyacetylene:

Logischerweise ist die sterische Hinderung von monosubstituierten Acetylenen im Allgemeinen geringer als die der disubstituierten Acetylene. Dadurch wird die Koordination des Acetylen an das Metall erleichtert, sodass auch die Anzahl kompatibler Katalysatoren zur Herstellung von monosubstituierten Polyacetylenen deutlich größer ist. So sind auch Molybdän-haltige<sup>[34]</sup> und Wolfram-haltige<sup>[35]</sup> Katalysatoren in der Lage 1-Alkyl-Acetylene zu polymerisieren. Daneben existieren eine Reihe von Eisen- und Ruthenium-Katalysatoren (Gruppe 8) sowie Nickel- und Palladium-Katalysatoren (Gruppe 10), welche erfolgreich zur Polymerisation eingesetzt werden konnten. Eine kleine Auswahl hierfür ist in Abbildung 2.5

gezeigt. Der Ruthenium-Komplex **12** hat sich dabei als geeigneter Katalysator zur Polymerisation von *o*-substituierten Phenylacetylenen erwiesen.

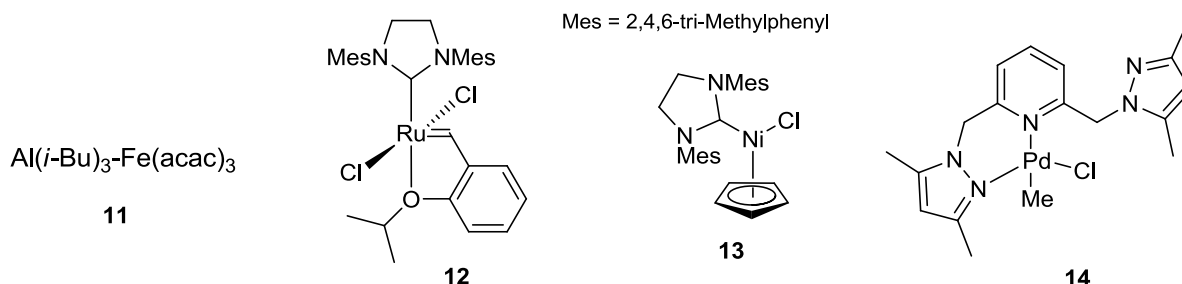


Abbildung 2.5: Geeignete Katalysatoren zur Herstellung von monosubstituierten Polyphenylacetylenen. Eisen-Katalysator **11**<sup>[36]</sup>, Ruthenium-Katalysator **12**<sup>[37]</sup>, Nickel-Katalysator **13**<sup>[38]</sup> und Palladium-Katalysator **14**<sup>[39]</sup>.

### Rh-katalysierte Polymerisation monosubstituierter Acetylene:

Im Vergleich zu oben genannten Komplexen zeigen vor allem Rhodium-Katalysatoren die größte Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen von substituierten Acetylenen. So können Monomere wie Alkylacetylene **15**<sup>[40]</sup>, Phenylacetylene **16**<sup>[41]</sup>, Propargylsäureester **17**<sup>[42]</sup>, *N*-Propargylamide **18**<sup>[43]</sup>, *N*-Propargylcarbamate **19**<sup>[44]</sup> oder *N*-Propargylsulfonamide **20**<sup>[45]</sup> mit einer hohen Effizienz Rh-katalysiert polymerisiert werden (Abbildung 2.6). Weitere Vorteile der Rhodium-Katalysatoren sind im Allgemeinen die geringe Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und die Möglichkeit zur Verwendung von unpolaren bis polaren Lösungsmitteln, einschließlich Wasser.<sup>[46]</sup>

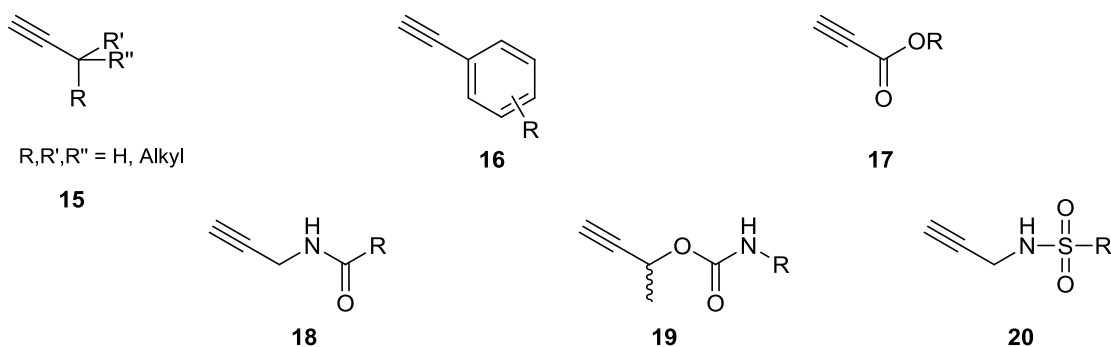
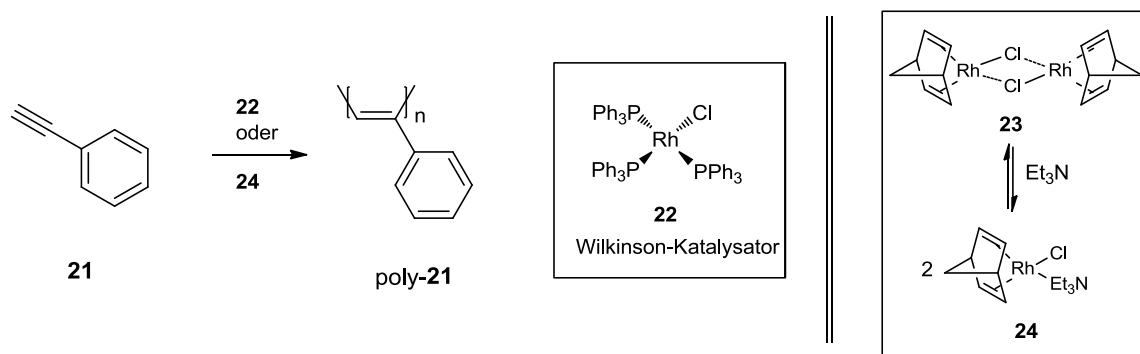


Abbildung 2.6: Beispiele für Rhodium-Polymerisation compatible Acetylen-Monomere.

Die erste Rh-katalysierte Polymerisation von Phenylacetylen **21** wurde 1969 von KERN *et al.* unter Verwendung des Wilkinson Katalysators  $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$  **22** vorgestellt (Schema 2.3,

rechts).<sup>[47]</sup> Die Aspekte der Stereoregularität von Polyacetylenen unter Rh-Katalyse wurden jedoch erste 1986 von FURLANI *et al.* untersucht und beschrieben. Bereits hier wurde auf den Einfluss des Lösungsmittels und der Temperatur auf eine mögliche *cis-trans* Isomerisierung des Polyenrückgrates aufmerksam gemacht.<sup>[41a]</sup> Weiterhin hat diese Gruppe 1989 den Einfluss verschiedener Liganden auf die katalytische Aktivität und die Stereoregularität bei der Rh-katalysierten Polymerisation von Phenylacetylen **21** untersucht.<sup>[48]</sup> Diese Vorarbeiten haben die Grundstrukturen der Rh-Komplexe bis zum heutigen Tag maßgeblich geprägt. Basierend auf ihren Erkenntnissen wurde ein Jahr später von TABATA *et al.* eine hocheffiziente Polymerisation von (substituierten) Phenylacetylenen unter Verwendung des Katalysators [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> **23** mit Et<sub>3</sub>N als Cokatalysator (Schema 2.3) beschrieben.<sup>[49]</sup> In den folgenden Jahren wurden sehr viele Untersuchungen bezüglich Mechanismus und Kompatibilität von Rh/Et<sub>3</sub>N **24** katalysierten Polymerisationen von substituierten Acetylenen durchgeführt.<sup>[50],[51],[42]</sup> Bei der vorliegenden Arbeit spielt dieser Komplex ebenfalls eine besondere Rolle, da dieser zur Polymerisation von Aminosäure-funktionalisierten Phenylacetylenen in der Arbeitsgruppe REGGELIN verwendet wird.

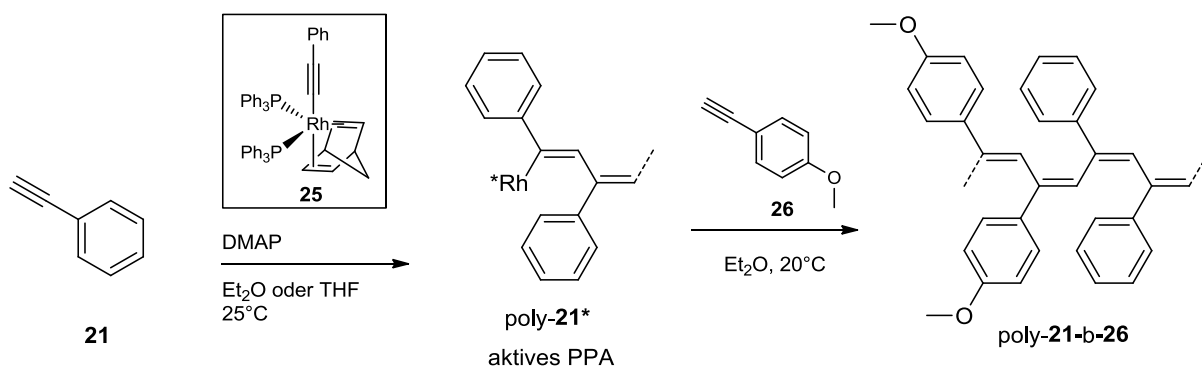


Schema 2.3: Erste Rhodium-katalysierte Polymerisation von Phenylacetylen **21** unter Verwendung des Wilkinson-Katalysators **22**<sup>[47]</sup> und hocheffiziente Polymerisation von Phenylacetylen **21** unter Verwendung des Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalysators **24**.<sup>[50]</sup>

Fairerweise muss an dieser Stelle gesagt werden, dass die Polymere aus der Rh/Et<sub>3</sub>N Katalyse **24** in der Regel breite PDIs aufwiesen ( $\text{PDI} > 1.6$ ) und das ermittelte Molekulargewicht deutlich größer ist, als das theoretische Initiator:Monomer-Verhältnis. Das impliziert eine sehr schlechte Reaktionskontrolle, was in den Publikationen aber so nicht dargestellt wurde.

Die erste kontrollierte, lebende Polymerisation von substituierten Phenylacetylenen unter Rhodium-Katalyse wurde jedoch von NOYORI *et al.* erst 1994 präsentiert.<sup>[52]</sup> Dabei wurde der Rh-Komplex **25** verwendet und erfolgreich eine Block-Co-Polymer-Synthese aus

Phenylacetylen **21** und 4-Methoxy-Phenylacetylen **26** durchgeführt (Schema 2.4). Auch die ermittelten PDIs mit Werten um 1.2 sprechen dafür, dass diese Methode eine deutlich bessere Polymerisationskontrolle, im Vergleich zur Polymerisation mittels Rh/Et<sub>3</sub>N **24**, ermöglicht.



Schema 2.4: Erste kontrollierte, lebende Block-Co-Polymerisation von Phenylacetylen **21** und 4-Methoxy-Phenylacetylen **26** unter Verwendung des Rh-Komplexes **25**.<sup>[52]</sup>

Inspiriert von diesen Ergebnissen und der Möglichkeit einer kontrollierten Reaktionsführung, wurden in den folgenden Jahren diverse neutrale<sup>[53]</sup>, kationische<sup>[54]</sup> und zwitterionische<sup>[55]</sup> Rh-Komplexe zur Polymerisation von vorwiegend Phenylacetylen **21** hergestellt und untersucht. Abbildung 2.7 gibt eine Übersicht über die gängigsten Grundstrukturen von Rh-Komplexen.

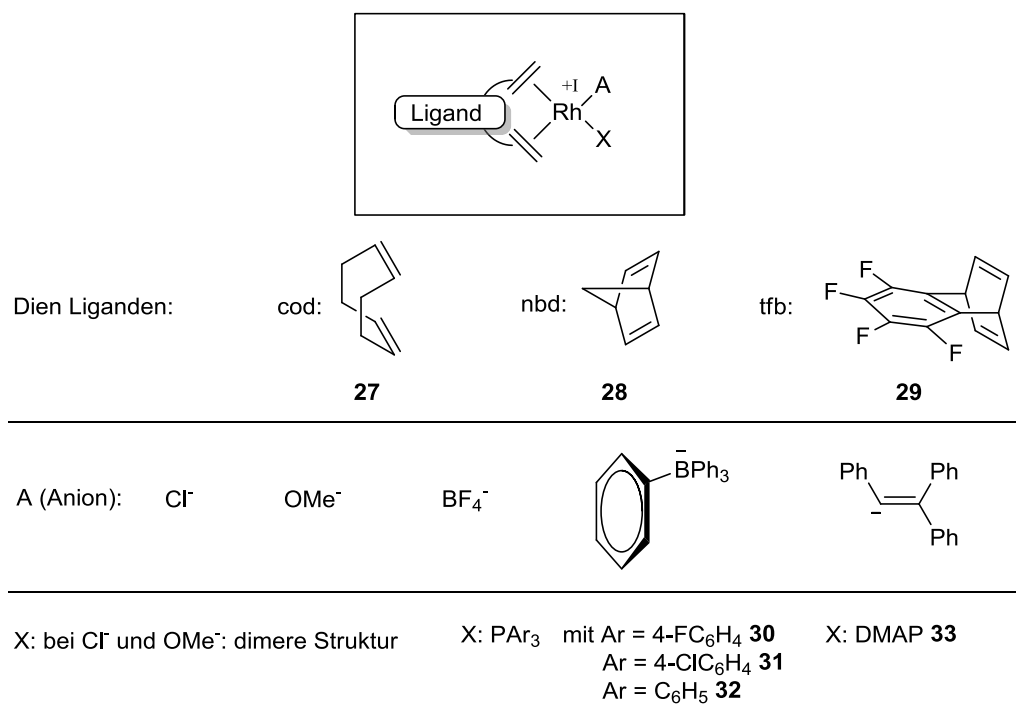


Abbildung 2.7: Zusammensetzung Rhodium-basierter Katalysatoren zur Polymerisation von monosubstituierten Acetylenen.



---

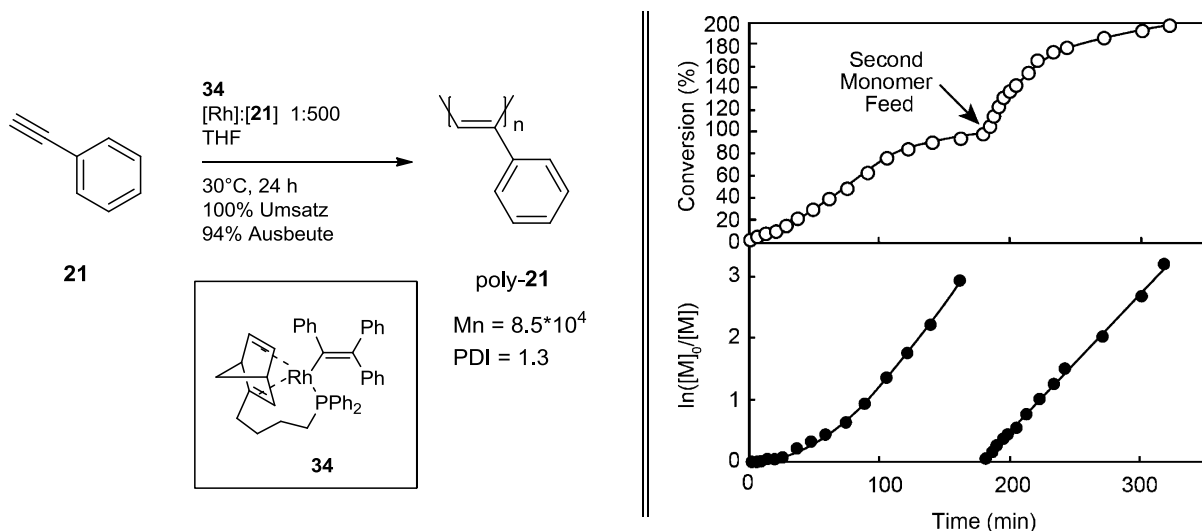
Bei den gezeigten Dien Liganden handelt es sich nur um Grundstrukturen, welche jedoch durch weitere Funktionalisierung aktiv das Polymerisationsverhalten steuern können. Allgemein kann aber gesagt werden, dass die katalytische Aktivität der Rh-Katalyse von 1,5-Cyclooctadien (cod) **27** über Norbornadien (nbd) **28** bis hin zum Tetrafluorobenzo-barrelen (tfb) **29** zunimmt.<sup>[56],[55],[57]</sup>

Zur Realisierung einer möglichst kontrollierten Polymerisation werden der Polymerisationslösung Cokatalysatoren wie Triphenylphosphan **32**, dessen Derivate **30** und **31** oder 4-*N,N'*-Dimethylaminopyridin (DMAP) **33** zugegeben, welche einen entscheidenden Einfluss auf die Polydispersität des erhaltenen Polymers besitzen. Dabei werden in der Regel 3 Äq. bis 5 Äq. (selten bis zu 10 Äq.) des Cokatalysators bezüglich [Rh] eingesetzt.<sup>[52],[53c],[58]</sup>

Alle durchgeführten Polymerisationen mit den oben gezeigten Katalysatoren zeigen ebenfalls den Charakter einer lebenden Polymerisation, wobei an dieser Stelle geklärt werden muss, wie der Begriff „lebende Polymerisation“<sup>[59]</sup> im speziellen Fall von Acetylenen in dieser Arbeit definiert wird:

- Die Geschwindigkeitskonstante der Initiierung  $k_i$  ist größer als die des Kettenwachstums  $k_p$ .
- Bei der Polymerisation finden keine Abbruchsreaktionen und keine Kettenübertragungsreaktionen statt.
- Nach vollständigem Umsatz des Monomers bleibt das Kettenende aktiv und kann entweder durch weitere Monomerzugabe weiter wachsen oder durch Zugabe geeigneter Abbruchreagenzien funktionalisiert werden.
- Das Molekulargewicht des Polymers ist direkt proportional zum Monomerumsatz.

Von SANDA *et al.* <sup>[60]</sup> wurde ein sehr intelligenter Ansatz zur Realisierung einer lebenden Polymerisation von Phenylacetylen **21** ohne Zugabe eines Cokatalysators gefunden. Dabei wurde ein  $\text{PPh}_2$ -Alkyl-funktionalisierter nbd-Ligand verwendet, welcher durch die Koordination des Phosphors an das Rhodium den gleichen Effekt wie ungebundenes  $\text{PPh}_3$  **32** bewirken sollte. Der lebende Charakter der Reaktion wurde zusätzlich durch eine sukzessive Monomerzugabe bestätigt. Die Reaktionsbedingungen der Homopolymerisation unter Verwendung des neuentwickelten Rh-Komplexes **34**, sowie der zeitliche Verlauf des Monomerumsatzes bei zweimaliger Zugabe sind in Schema 2.5 gezeigt.



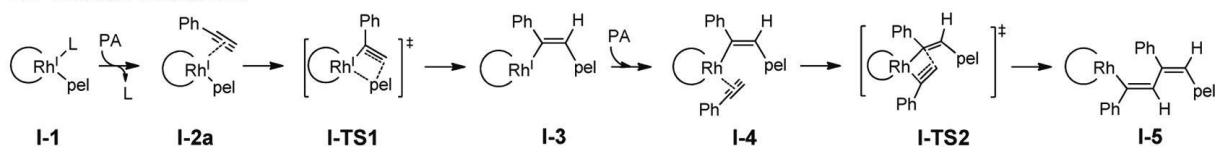
Schema 2.5: Links: Lebende Polymerisation von Phenylacetylen **21** unter Verwendung des Rh-Komplexes **34**. Rechts: Nachweis der lebenden Polymerisation durch die Darstellung der zeitlichen Umsetzung des Monomers **21** bei wiederholter Monomerzugabe. Rechte Abbildung entnommen aus Lit.<sup>[60]</sup>

Moderne Entwicklungen der Rh-Komplexe fokussieren heute weniger auf die Verbesserung der Reaktionskontrolle – denn da existiert mittlerweile für fast jede Anwendung der richtige Rh-Komplex – sondern mehr auf die gezielte Steuerung der helikalen Gängigkeit der Polymere. Diese Thematik wird in Abschnitt 2.1.2 wieder aufgegriffen.

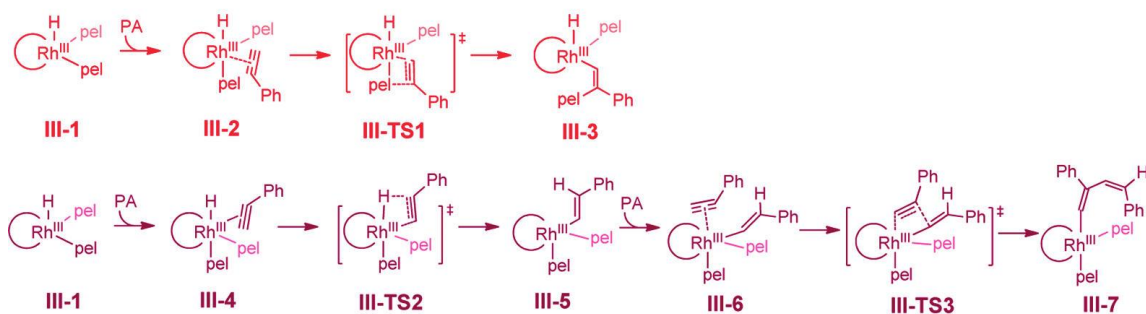
Basierend auf einer  $[Rh(nbd)Cl]_2$ -initiierten Polymerisation von Phenylacetylen **21** wurden von MOROKUMA *et al.* sehr ausführliche DFT, ONIOM und ONIOM-MD Untersuchungen zum mechanistischen Ablauf der Polymerisation durchgeführt.<sup>[17]</sup> Auch auf die Faktoren der Regioselektivität und Stereoregularität wurde gezielt eingegangen. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl die Rh(I)- und Rh(III)-Insertions-Mechanismen, als auch der Metathese-Mechanismus möglich sind, der Rh(I) Insertions-Mechanismus energetisch jedoch deutlich günstiger abläuft. Außerdem läuft dabei eine 2,1-Insertion ab, sodass in einer *head-to-tail* Insertion hoch effizient das *cis-transoidale* Polymerrückgrat gebildet wird.<sup>[17]</sup> Schema 2.6 zeigt den Ablauf der möglichen Mechanismen und in Abbildung 2.8 ist das dazugehörige Energieprofil der entsprechenden Zwischenstufen dargestellt.

Die Struktur des Rh(I)-Komplexes **I-1** in Schema 2.6 kann dabei mit der Struktur des Rh-Initiators **34** aus dem oben gezeigten Schema gleichgesetzt werden. Somit wird angenommen, dass dieser Mechanismus auch für Vinyl-funktionalisierte Rh-Komplexe gültig ist.<sup>[60]</sup>

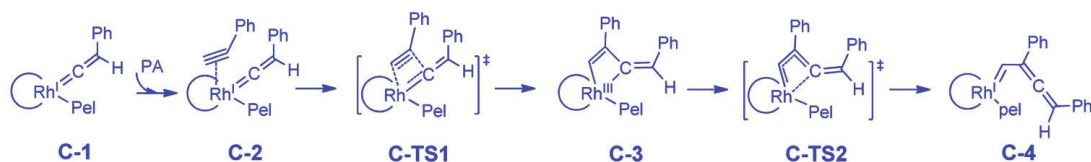
### Rh<sup>I</sup> insertion mechanism



### Rh<sup>III</sup> insertion mechanism



### Rh-carbene metathesis



C = nbd

Schema 2.6: Mögliche Mechanismen einer Rh-katalysierten Polymerisation von Phenylacetylen. (pel = phenylethynyl). Schema entnommen aus Lit.<sup>[17]</sup>

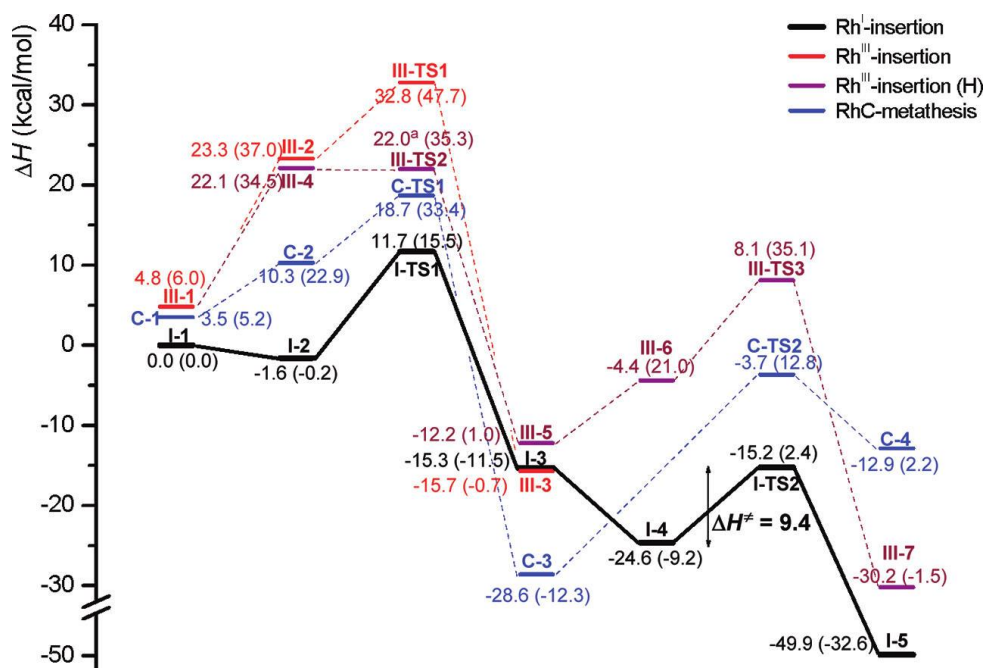


Abbildung 2.8: Lösungsmittel-korrigiertes Profil der Enthalpie (und die Werte der freien Enthalpie in Klammern) für die jeweiligen Reaktionsschritte der oben gezeigten Mechanismen. Abbildung entnommen aus Lit.<sup>[17]</sup>

---

Die gleichen Resultate - *cis-transoidales* Polyenrückgrat und 2,1-Insertionsreaktion bei einer Rh-katalysierten Polymerisation - wurden jedoch von NOYORI *et al.*<sup>[61]</sup> bereits 1999 mit Hilfe von Isotopen markierten Phenylacetylenen geliefert. An dieser Stelle muss aber auch gesagt werden, dass in einer Rh-katalysierten Polymerisation tatsächlich niemals eine Stereoregularität des Polyenrückgrates von 100% erreicht wurde. Abhängig vom verwendeten Katalysator wird (unter anderem) vielmehr die Effizienz der Bildung einer einheitlichen Konformation gesteuert.<sup>[53a]</sup> In den meisten Publikationen wird der Gehalt an *cis*-konfigurierten Doppelbindungen dennoch mit >99% angegeben, was in einem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum an dem scharfen Singulett-Signal bei 5.83 ppm (in CDCl<sub>3</sub>) des Olefinprotons der Hauptkette ausgemacht werden kann.<sup>[52]</sup>

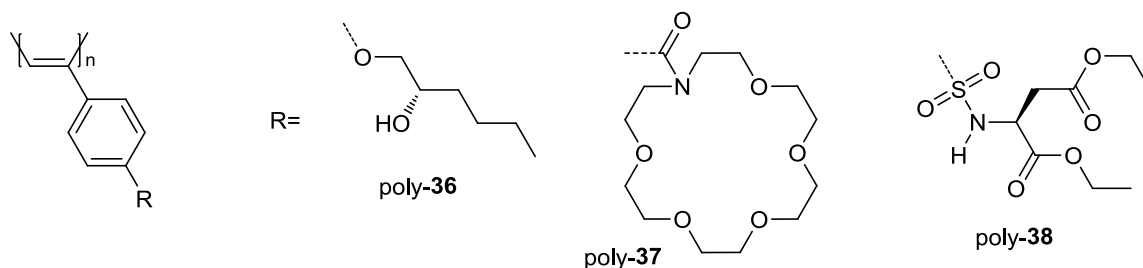
Auch die Regioselektivität einer Rh-katalysierten Insertionsreaktion läuft effektiv nicht zu 100% nach dem *head-to-tail* Prinzip ab. Hierzu wurde 2007 von DOLEZAL *et al.*<sup>[62]</sup> eine interessante Studie durchgeführt. Es wurden Rh-katalysiert ([Rh(cod)OMe]<sub>2</sub> **35**) Polymere von Phenylacetylen **21** und verschiedenen Derivaten von Phenylacetylen hergestellt und die Mikrostruktur der Polymere mittels Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Py-GC-MS) und der dabei gebildeten Fragmente untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Monomere im besten Fall zu 93% und im schlechtesten Fall gerade einmal zu 85% in der *head-to-tail* Konstellation vorlagen.<sup>[62]</sup>

Diese zwei Aspekte hängen natürlich von der Art des Monomers und des Rh-Katalysatorsystems ab und dürfen nicht vernachlässigt werden, wenn das hergestellte Polymer eine Funktion ausüben soll. Da in der vorliegenden Arbeit funktionalisierte Polyphenylacetylene hergestellt und als Orientierungsmedien in der NMR-Spektroskopie eingesetzt werden, wäre die genaue Kenntnis der polymeren Mikrostruktur nicht uninteressant.

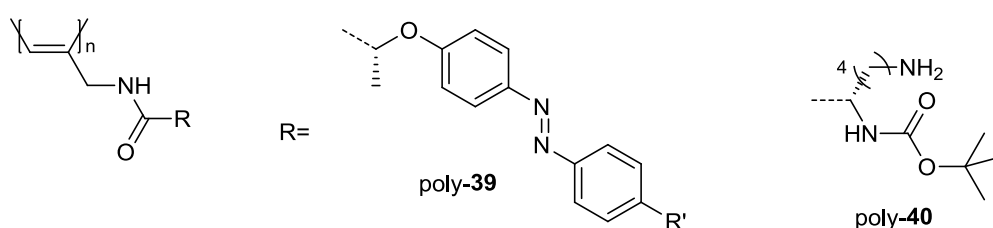
Durch die, bis hierher vorgestellten, Rh-Katalysatoren ist es möglich zum einen eine Vielzahl hochfunktionalisierter Acetylen-Polymere herzustellen und zum anderen kann die Polymerlänge sowie die Molmassenverteilung nahezu beliebig skaliert werden. Hinzu kommt noch der Fakt, dass *cis*-konfigurierte Polyacetylene helikale Konformationen ausbilden, die das Designen von komplexen, hochgeordneten Strukturen ermöglichen. Aus diesem Grund ist es nicht verwunderlich, dass in den letzten Jahren eine ungeheure Anzahl an verschiedenen funktionalisierten Polyacetylenen publiziert wurde. Eine kleine Auswahl an monosubstituierten Polyacetylenen ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Eine strukturierte Übersicht über verschiedene Polyacetylene kann in der Literatur<sup>[21]</sup> nachgelesen werden. Ein

sehr umfangreicher Review, vor allem im Hinblick auf supramolekulare Strukturen, wurde 2016 von RIGUERA *et al.*<sup>[2b]</sup> publiziert und ist jedem interessierten Leser zu empfehlen.

#### helikal-chirale Polyphenylacetylene:



#### helikal-chirale Polypropargylamide:



#### Polyacetylene mit (photo-) elektronischen Eigenschaften:

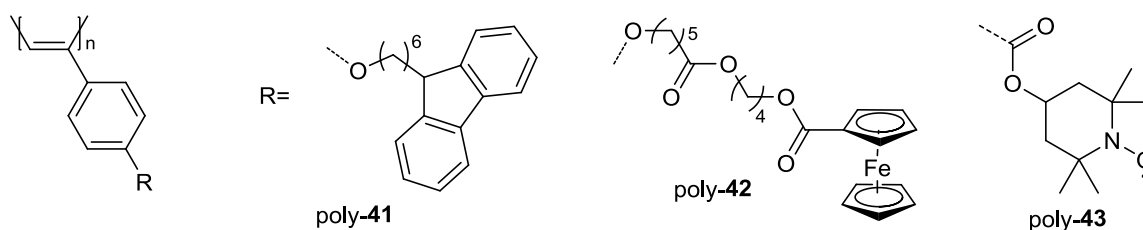
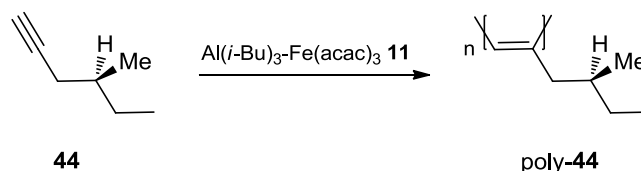


Abbildung 2.9: Exemplarische Auswahl monosubstituierter Polyacetylene. Helikal-chirale Polyphenylacetylene: Reversible Veränderung der Helizität von poly-36<sup>[63]</sup> durch einen Lösungsmittelwechsel oder eine Temperaturveränderung, induzierte einhändige Helizität durch eine chirale Aminosäure bei poly-37<sup>[64]</sup>, Veränderung der helikalen Gängigkeit durch Zusatz von Anionen bei poly-38<sup>[65]</sup>. Helikal-chirale Polypropargylamide: UV-aktivierte *cis-trans*-Isomerisierung bei gleichbleibender einhändig helikal-chiraler Polymerrückgrat bei poly-39<sup>[66]</sup>, pH sensitive Veränderung der Helizität bei poly-40<sup>[67]</sup>. Polyphenylacetylene mit (photo-) elektronischen Eigenschaften: Untersuchungen von Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen von Nanotubes mit poly-41<sup>[68]</sup> und poly-42<sup>[69]</sup>, erfolgreiche Darstellung des Polyradikals poly-43<sup>[70],[71]</sup> für einen möglichen Einsatz in organischen, Polymer-basierten Batterien.

### 2.1.2 Synthese und Eigenschaften helikal-chiraler Polyacetylene

Charakteristisch für *cis*-konfigurierte Polyacetylene ist ihre Fähigkeit zur Ausbildung eines helikalen Polymerrückgrates. Da die Polyacetylene im Allgemeinen zu den dynamischen Polymeren zugeordnet werden, besitzt eine Polyacetylenkette in einem vollständig achiralen Fall (oder im Fall von racemisch eingesetzten Monomeren) sogenannte *helix-reversal-points*, die dazu führen, dass der helikale Drehsinn der gesamten Polymerkette zu Null gemittelt wird. Verwendet man jedoch ein enantiomerenreines Monomer, so induziert dessen Chiralität eine bevorzugte Gangrichtung der Polymerhelix. Dieser Befund wurde bereits 1967 von CIARDELLI *et al.*<sup>[72]</sup> publiziert (Schema 2.7) und durch weitere Untersuchungen 1974 bestätigt.<sup>[36]</sup>



Schema 2.7: Erste Polymerisation eines optisch aktiven Alkyl-Acetylen **44** unter Erhalt eines helikal-chiralen Polymers.<sup>[72]</sup>

Der Drehsinn eines Polyacetylen kann entweder durch AFM-, REM- oder TEM-Aufnahmen bildlich dargestellt werden. Ausgehend von einer zuvor durchgeführten bildgebenden Analyse, kann der absolute Drehsinn eines Polymers auch durch die Messung der chiroptischen Eigenschaften mittels CD-Spektroskopie ermittelt werden. Ein sehr schönes Beispiel für die Steuerung und Untersuchung der Helix-Gängigkeit wurde von YASHIMA *et al.* anhand eines Alanin-funktionalisierten Polyphenylacetylen **poly-45** vorgestellt. In Abbildung 2.10 sind die Strukturen der Polymere mit L-Alanin (**poly-L-45**), D-Alanin (**poly-D-45**) und mit racemischen DL-Alanin (**poly-DL-45**) gezeigt. Der Vorzeichenwechsel in den gezeigten CD-Spektren (Abb. 2.10 a)) zwischen den Proben mit **poly-L-45** und **poly-D-45** impliziert den unterschiedlichen Drehsinn der Polymerhelices. Im Gegenzug zeigt der Verlauf der Probe mit **poly-DL-45** einen zu Null gemittelten helikalen Drehsinn. Bedingt durch das Fehlen einer Vorzugsorientierung und den damit vorhandenen *helix-reversal-points* wird ein konstanter Verlauf der Kurve bei  $\Theta = 0$  von **poly-DL-45** ermittelt.<sup>[6]</sup> Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurden von der gleichen Gruppe die Polymeren **poly-L-45** und **poly-D-45**, welche zuvor auf Graphit aufgebracht wurden, mittels AFM untersucht (Abb. 2.10 b)) und daraus der Drehsinn der jeweiligen Probe ermittelt. Es konnte gezeigt werden, dass das Polymer **poly-L-45** in Chloroform (positiver 1. COTTON-Effekt in  $\text{CHCl}_3$ ) eine rechtsdrehende Helix und das Polymer **poly-D-45** (negativer 1. COTTON-Effekt in  $\text{CHCl}_3$ ) eine linksdrehende



Helix in Chloroform ausbildet. Ergänzend muss gesagt werden, dass die Polymere poly-L-**45** und poly-D-**45** in Benzol gelöst und anschließend auf Graphit aufgetragen wurden. In Benzol zeigt das CD-Signal jedoch ein invertiertes Verhalten, was beim Rückschluss beachtet werden muss.<sup>[73]</sup>

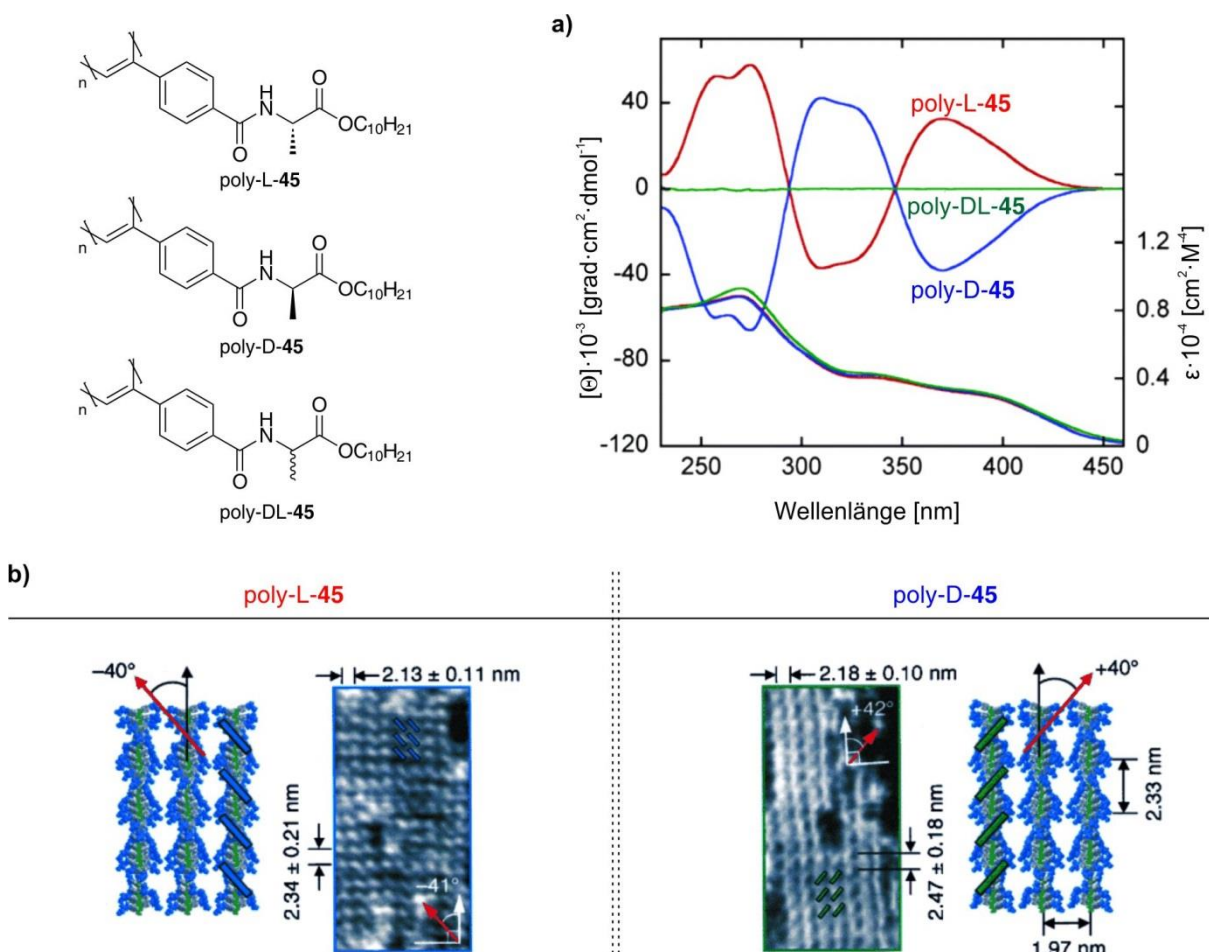


Abbildung 2.10: Strukturen der Alanin-funktionalisierten Polyphenylacetylene poly-**45**. a) CD- und UV-Spektren der Polymere poly-L-**45**, poly-D-**45** und poly-DL-**45** in  $\text{CHCl}_3$  bei Raumtemperatur. b) AFM Aufnahmen und schematische Darstellung der helikalen Gangart von auf Graphit aufgetragenen Polymeren poly-L-**45** (links) und poly-D-**45** (rechts) aus einer Benzol-Lösung. In Benzol untersuchte Polymere zeigen im Vergleich zu  $\text{CHCl}_3$  im CD-Spektrum ein invertiertes Verhalten. Modifizierte Abbildungen aus Lit.<sup>[6],[73]</sup>

Da in der vorliegenden Arbeit Polymere mit sehr starker Anlehnung an die oben gezeigten Strukturen untersucht wurden, ist wichtig zu erwähnen, dass in den CD-Spektren (in  $\text{CHCl}_3$ ) vorwiegend der 1. COTTON-Effekt bei  $\sim 365 \text{ nm}$  betrachtet wird, welcher dem  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang des konjugierten Polyen-Rückgrates zugeschrieben wird. Außerdem muss an dieser Stelle gesagt werden, dass der COTTON-Effekt nur etwas über eine gemittelte Vorzugsorientierung des helikalen Drehsinns aussagt.<sup>[6]</sup>

Durch die Arbeiten von SANDA *et al.*<sup>[74]</sup> konnte gezeigt werden, dass der Betrag der molaren Elliptizität auch von der Kettenlänge des Polymers abhängt. Dabei wurden in einer kontrollierten lebenden Polymerisation unter Verwendung des Rh/Triphenylvinyl (Rh-TPV) Katalysators **47** Valin-funktionalisierte Phenylacetylene unterschiedlicher Polymerkettenlänge hergestellt und CD-spektroskopisch untersucht (Abbildung 2.11). Es zeigte sich, dass die Ausbildung einer gangselektiven Helix (gilt nur für Monomer **46**) erst ab einer Kettenlänge von  $n = 16$  erfolgt und dass mit steigender Kettenlänge der Betrag der molaren Elliptizität  $[\Theta]$  steigt. Da in der vorliegenden Arbeit auch Polymere unterschiedlicher Kettenlänge miteinander verglichen werden, ist die hier gezeigte Information nicht unerheblich.

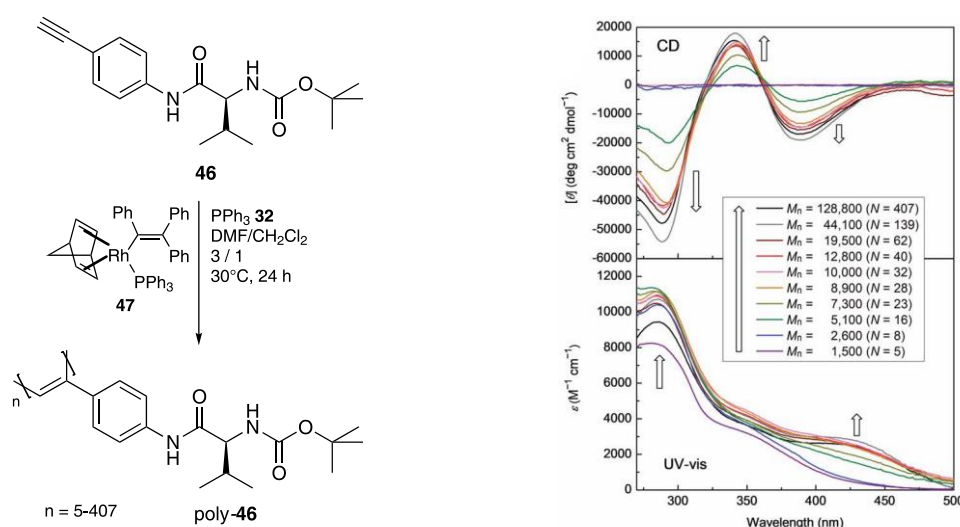


Abbildung 2.11: Rh-TPV **47** katalysierte Polymerisation von **46** mit Polymerkettenlängen von  $n = 5$  bis  $n = 407$  und die CD- und UV-spektroskopische Untersuchung der resultierenden Polymere in DMF bei Raumtemperatur. Abbildung rechts entnommen aus Lit.<sup>[74b]</sup>

Bedingt durch die Dynamik der Polyacetylene unterliegen die Ganghöhe und sogar die Gangrichtung von helikalen Strukturen einem großen Einfluss äußerer Stimuli (Abbildung 2.12).

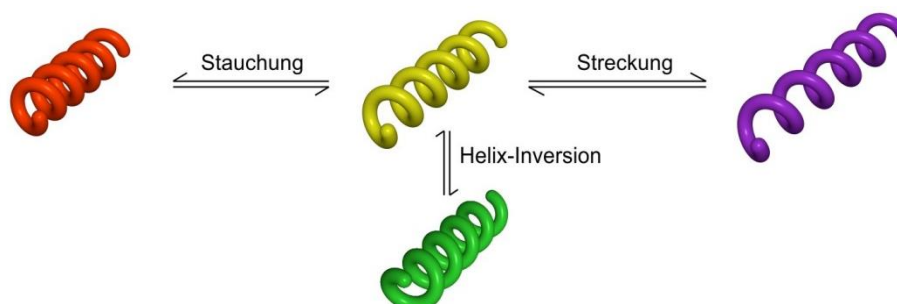


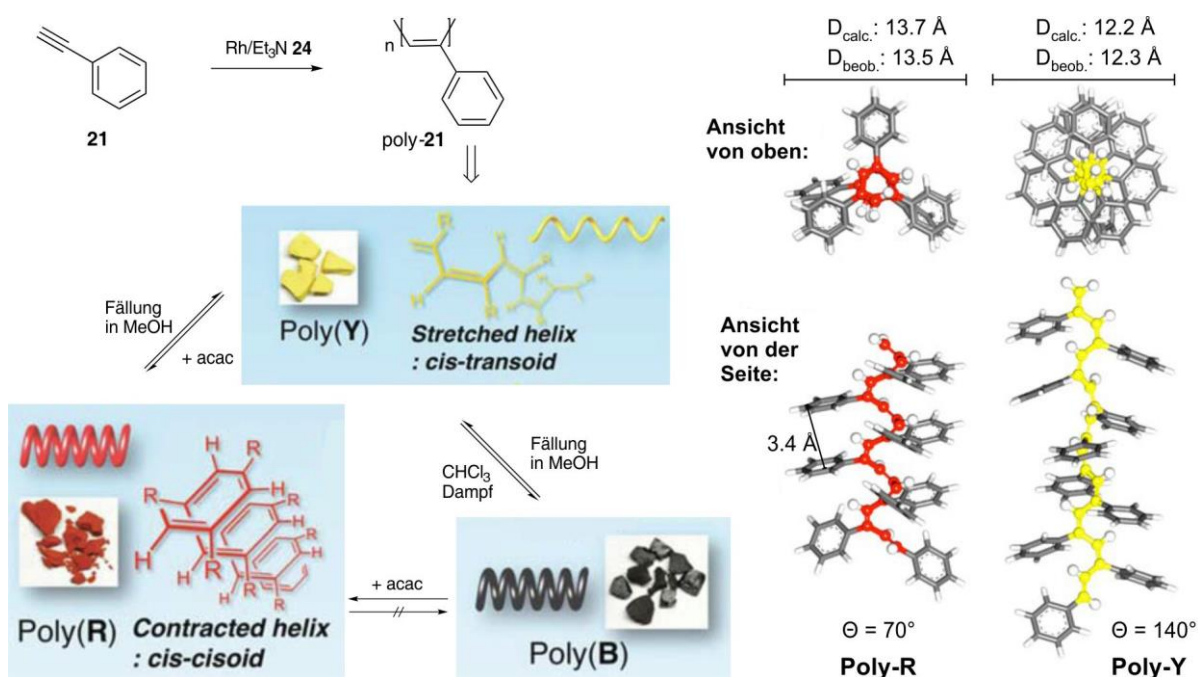
Abbildung 2.12: Mögliche Veränderungen der helikal-chiralen Konformation durch das Einwirken äußerer Stimuli.



Zur möglichst klaren Gliederung werden die beeinflussenden Faktoren in drei Abschnitten behandelt. Zuerst wird der einfachste Fall von optisch inaktiven Helices betrachtet. Danach werden die äußeren Einflüsse auf Polyacetylene mit chiralen Wiederholungseinheiten näher beleuchtet und der dritte Fall präsentiert die Möglichkeiten zur Steuerung der Helixgängigkeit bei Polyacetylenen mit achiralen Wiederholungseinheiten.

### 2.1.2.1 Einfluss auf die Ganghöhe bei achiralen helikalen Polyacetylenen

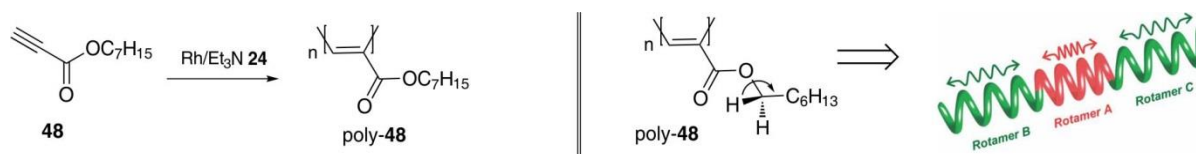
Es wurde bereits berichtet, dass eine Rh-katalysierte Polymerisation ein *cis*-konfiguriertes Polyen-Rückgrat erzeugt. In Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel und/oder vom verwendeten Monomer werden dabei aber *cis-transoidale* oder *cis-cisoidale* Polymere erhalten.<sup>[75]</sup> Obwohl bereits seit 1969<sup>[47]</sup> bekannt war, dass die Farbe des erhaltenen Polymers mit dessen Konformation zusammenhängt, wurde erste 2014 von TABATA *et al.* über eine gezielte Umwandlung der Konformationen und über Untersuchungen bezüglich der räumlichen Struktur publiziert (Schema 2.8).<sup>[76]</sup>



Schema 2.8: Versuche zur kontrollierten, Lösungsmittel-bedingten Umwandlung der gestreckten, *cis-transoidalen* Konformation des Polymers poly-21 (Poly-Y (yellow)). Durch Behandlung mit Acetylaceton (acac) wird reversibel das rote, kontrahierte, *cis-cisoidale* Polymer (Poly-R (red)) erhalten. Durch die Behandlung von Poly-Y mit Chloroform-Dampf entsteht mit der Zeit das ebenfalls kontrahierte, *cis-cisoidale* Polymer (Poly-B (black)). Rechts sind die berechneten Strukturen der Polymere poly-21 (Y) und (R).  $\Theta$  beschreibt den Winkel zweier CC-Doppelbindungen in der Polymerkette. Schema modifiziert nach Lit.<sup>[76]</sup>

TABATA *et al.* konnten zeigen, dass das Polymer poly-**21** (gelber Feststoff, Poly-Y) reversibel, entweder in das rote Polymer (Poly-R) durch Behandlung mit Acetylaceton oder in das schwarze Polymer (Poly-B) durch Behandlung mit Chloroform-Dampf umgewandelt werden kann (Schema 2.8). NMR-spektroskopisch ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) konnten keine Unterschiede zwischen den drei Formen festgestellt werden. Daraus wurde geschlossen, dass es sich lediglich um geometrische Unterschiede handeln muss. Anhand von Festkörper-UV-Vis-Untersuchungen und Weitwinkel-Röntgenstreuung-Analysen konnte gezeigt werden, dass Poly-Y eine deutlich länger gestreckte und somit eine *cis-transoidale* Konformation einnimmt, als die Polymere (-R) und (-B), welche *cis-cisoidal* vorliegen müssen. Außerdem wurde der Grad an Kristallinität bestimmt, welcher bei (Poly-Y)=35%, bei (-R)=55% und bei (-B)=50% beträgt. Die rechte Abbildung in Schema 2.8 zeigt die Strukturen mit kalkulierten und beobachteten Werte für die Durchmesser der Helices der Polymere (-Y) und (-R), welche sehr gut übereinstimmen. Somit wirkt sich ein unterschiedlich stark gestrecktes Polyen-Rückgrat, mit einhergehenden verschiedenen Substituenten-Abständen und  $\pi$ -stacking-Effekten, auf die verschiedene Färbung der Polymere aus.

Mit diesen Ergebnissen ist aber nicht gesagt, dass der Zustand der jeweiligen Konformation für die gesamte Kette - zumindest nicht für Polymere mit funktionalisierten Substituenten - gelten muss. Denn in einer anderen Publikation berichtete die gleiche Gruppe, dass das Polymer poly-**48** mehrere Bereiche in einer Polymerkette aufweist, welche zwar alle die *cis-cisoidale* Konformation, aber dennoch unterschiedliche Längen besitzen (Schema 2.9). Dieser Effekt ist auf die Rotation des Alkylrestes zurückzuführen, wodurch die Ausrichtung der Substituenten und somit die Abstände zwischen den Windungen beeinflusst werden.<sup>[77]</sup>



Schema 2.9: Rh/Et<sub>3</sub>N-katalysierte Polymerisation des Acetylens **48**. Das Schema rechts zeigt eine mögliche Polymer-Konformation, wobei die einzelnen Bereiche innerhalb der Polymerkette durch die Rotation der Alkylreste der Polymerseitenketten von poly-**48** erzeugt werden.<sup>[77]</sup>

Die zwei oberen Beispiele sollten zeigen, dass obwohl es sich um optisch inaktive Polymere handelt, es dennoch viele Faktoren gibt, welche die helikale Konformation eines *cis*-konfigurierten Polymers beeinflussen und verändern können. Im Folgenden werden die Polymere mit einer vorzugsorientierten Helix betrachtet und die Einflussfaktoren auch in Hinblick auf eine Inversion der helikalen Gangrichtung vorgestellt.

### 2.1.2.2 Steuerung der Helixgängigkeit bei Polyacetylenen mit chiralen Wiederholungseinheiten

Wie bereits erwähnt, sind einheitlich konfigurierte Substituenten eines Polymers maßgeblich für eine Vorzugsorientierung der Polymerhelix verantwortlich. Das Chiralitätszentrum der Substituenten gibt aber nicht direkt den absoluten Drehsinn einer Helix vor, es ist vielmehr das Zusammenspiel vieler Faktoren, welche das Vorliegen einer linksgängigen oder rechtsgängigen Polymerhelix energetisch begünstigen. In Abbildung 2.13 sind einige Beispiele für Polymere gezeigt, welche durch die angegebenen Stimuli eine Veränderung der helikalen Konformation erfahren. Aufgrund der Chiralität der gezeigten helikalen Polymere kann eine Veränderung in der Konformation in der Regel durch eine einfache Untersuchung der chiroptischen Eigenschaften festgestellt werden. Zur Untersuchung einer möglichen Veränderung in der Ganghöhe der Helix müssen aber auch hier Methoden wie UV, X-Ray oder AFM herangezogen werden. Zum Nachlesen werden hier vor allem die Arbeiten von RIGUERA *et al.* über die Untersuchung der Polymere poly-**52**<sup>[78]</sup> und poly-**53**<sup>[79]</sup> und weitere Arbeiten<sup>[80]</sup> empfohlen.

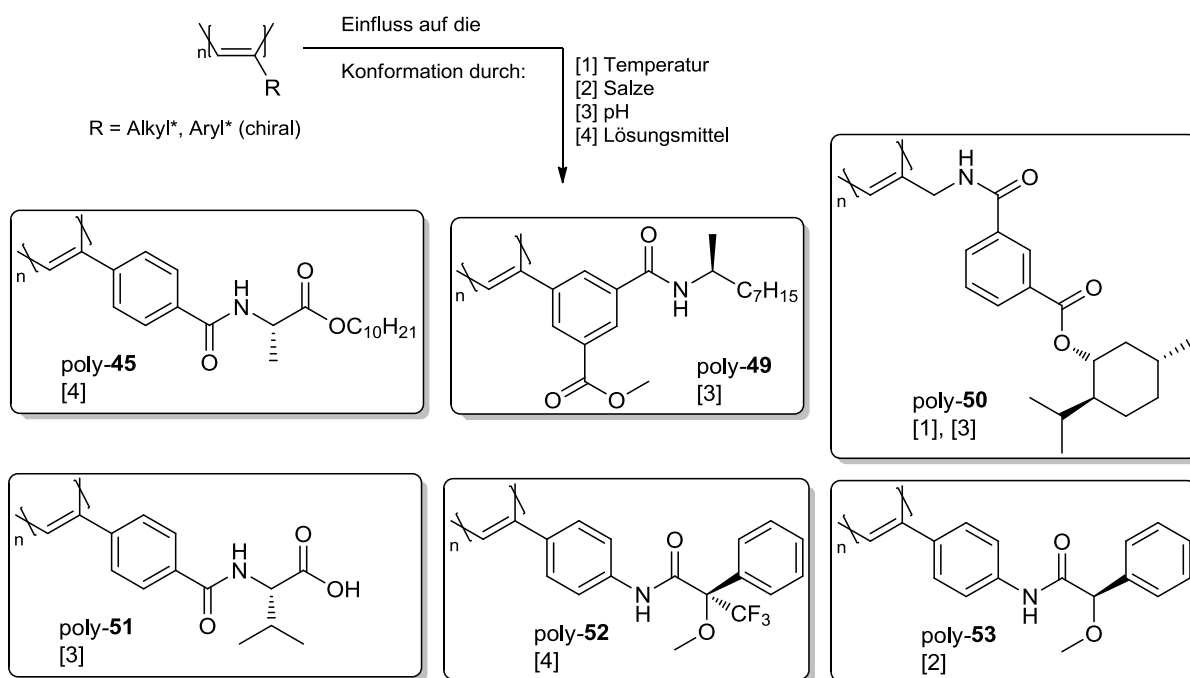
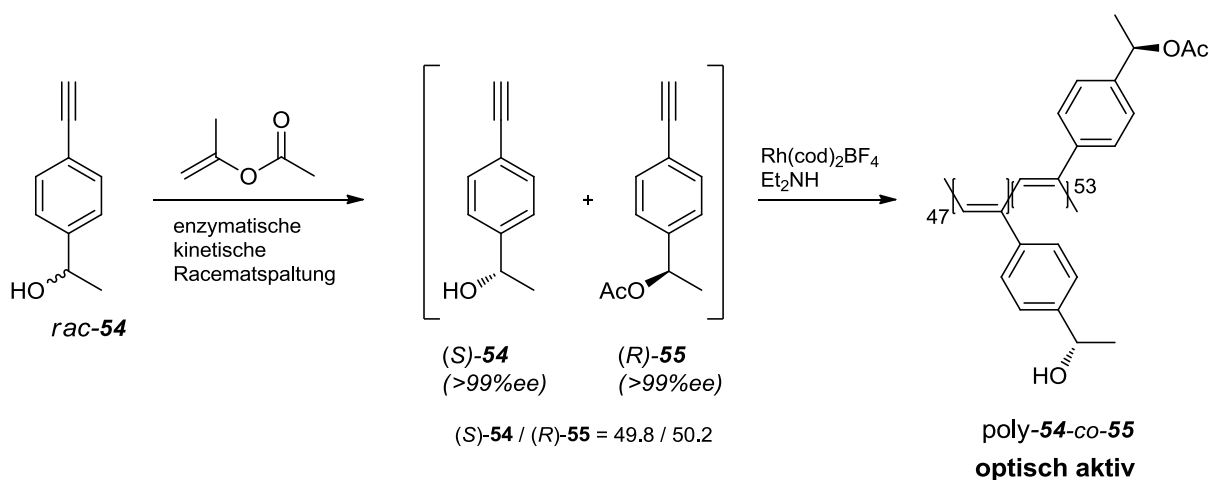


Abbildung 2.13: Veränderung der helikalen Konformation durch: [1] eine Veränderung der Temperatur, [2] Zugabe von Salzen, [3] Veränderung des pH-Wertes und [4] einen Lösungsmittelwechsel. Vollständige Inversion der Helix durch [4] bei poly-**45**.<sup>[81]</sup> Umwandlung von *cis-transoidal* zu *cis-cisoidal* durch [3] bei poly-**49**.<sup>[82]</sup> Inversion der Helix durch [1] und Verlust der Vorzugsorientierung durch [3] bei poly-**50**.<sup>[83]</sup> Nahezu vollständiger Verlust der Vorzugsorientierung durch [3] bei poly-**51**.<sup>[84]</sup> Inversion der Helix und Streckung durch [4] bei poly-**52**.<sup>[78]</sup> Inversion der Helix und Streckung durch [2] bei poly-**53**.<sup>[79]</sup>

Der Vollständigkeit halber müssen an dieser Stelle der „*Sergeant & Soldier Effekt*“<sup>[85]</sup> und die „*Majority Rule*“<sup>[86]</sup> aufgeführt und erklärt werden.

Wie oben gezeigt, bewirkt ein enantiomerenreines Monomer die Ausbildung einer helikalen Vorzugsorientierung. Dies gilt auch dann, wenn in einem statistischen CoPolymer mit überwiegend achiralen Monomeren, ein geringer Anteil eines enantiomerenreinen Monomers vorhanden ist, denn das chirale Monomer induziert für das gesamte Polymer die einhändig helikale Überstruktur. Dieser Effekt der chiralen Verstärkung wird als „*Sergeant & Soldier Effekt*“ bezeichnet.<sup>[85]</sup>

Ein passendes Beispiel für einen kooperativen Effekt und wie sensitiv die Gangrichtung der helikale Überstruktur auf äußere Einflüsse reagiert, zeigt die statistische CoPolymerisation der Monomere (*S*)-**54** und (*R*)-**55** (Schema 2.10). Die Monomere wurden vorher aus dem racemischen Alkohol *rac*-**54** durch eine enzymatische Racematspaltung hergestellt und lagen mit einem (*S*):(*R*) Verhältnis von 49.8 zu 50.2 vor.<sup>[87]</sup> Der geringe Überschuss der (*R*)-Komponente führt dazu, dass ein optisch aktives CoPolymer poly-**54-co-55** mit einer einhändig helikal chiralen Überstruktur gebildet wird („*Majority Rule*“).<sup>[88]</sup>



Schema 2.10: Darstellung eines helikal-chiralen CoPolymers poly-**54-co-55** aus der racemischen Mischung<sup>[86]</sup> nach enzymatischer Racematspaltung des Alkohols *rac*-**54**.<sup>[88]</sup>

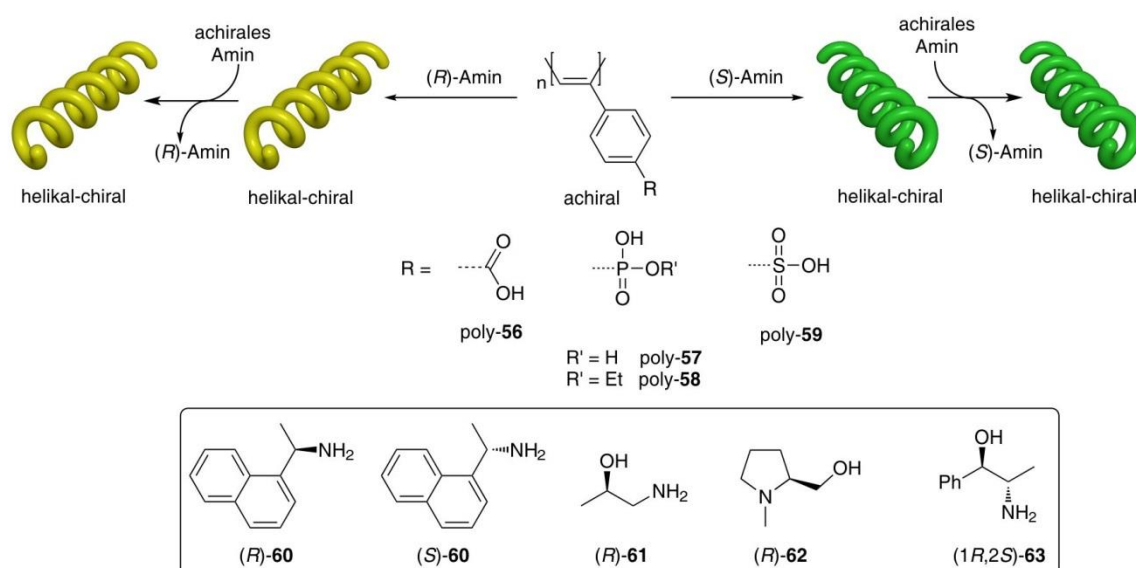
### 2.1.2.3 Steuerung der Helixgängigkeit bei Polyacetylenen mit achiralen Wiederholungseinheiten

Die Erzeugung und Steuerung der helikalen Chiralität bei der Polymerisation von achiralen Monomeren kann in fünf Unterkategorien unterteilt werden:

- 1) Komplexierung von chiralen Additiven zu einem achiralen Polymer
- 2) Verwendung von chiralen Cokatalysatoren
- 3) Verwendung von chiralen Rh-Katalysatoren
- 4) Ausnutzung der zuvor erzeugten helikalen Chiralität bei Block-Co-Polymeren
- 5) Verwendung einer chiralen Umgebung

#### Zu 1) Komplexierung von chiralen Additiven zu einem achiralen Polymer:

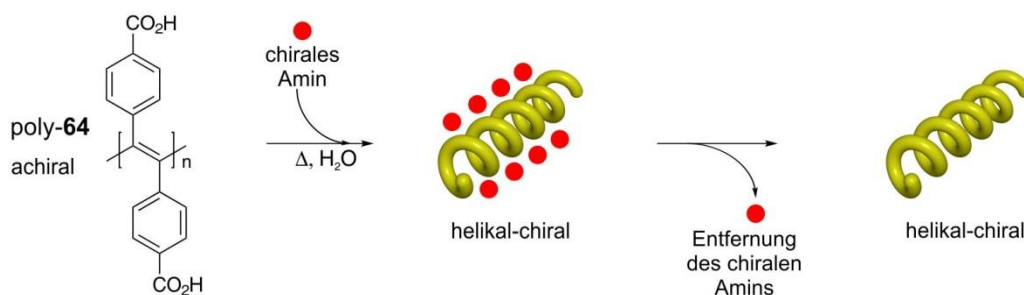
Der Grundstein für diese Thematik (aber auch für die allgemeine Thematik der induzierten Chiralität) wurde bereits in den 1990er Jahren durch die Arbeiten von OKAMOTO *et al.* und YASHIMA *et al.* gelegt. Dabei wurde die achirale Polysäure poly-**56** hergestellt und eine helikale Chiralität durch die Zugabe des Amins von entweder (*R*)-**60** oder (*S*)-**60** induziert (Schema 2.11). Beide Varianten wurden CD-spektroskopisch untersucht und anhand des spiegelbildlichen COTTON-Effektes die Bildung einer jeweils helikal-chiralen Konformation bestätigt.<sup>[51]</sup> Eine Ausbildung der helikalen Vorzugsorientierung konnte auch durch Zugaben von weiteren chiralen Aminen wie (*R*)-**61**, (*R*)-**62** und (1*R*,2*S*)-**63** nachgewiesen werden.<sup>[89]</sup> Die induzierte Chiralität bei poly-**56** blieb nach anschließendem Austausch des chiralen Amins durch ein achirales Amin erhalten („Memory-Effekt“ der helikalen Konformation, Schema 2.11).<sup>[90]</sup>



Schema 2.11: Schematische Darstellung einer induzierten und konservierten helikalen Chiralität von Polyacetylenen mit achiralen Wiederholungseinheiten.

In Schema 2.11 sind weitere Beispiele für achirale Polyphenylacetylene wie z.B. poly-**57**<sup>[91]</sup>, poly-**58**<sup>[92]</sup> oder poly-**59**<sup>[93]</sup> welche durch Wechselwirkungen mit optisch aktiven Verbindungen eine Vorzugsorientierung der Helix ausbilden können. Gleiche Eigenschaften besitzt auch der polymere Kronenether poly-**37**, welcher bereits im letzten Abschnitt (Abbildung 2.9) vorgestellt wurde.<sup>[64]</sup>

Eine Weiterentwicklung der oben genannten Möglichkeiten stellt das disubstituierte Polyacetylen poly-**64** dar (Schema 2.12). Wird das optisch inaktive Polymer mit einem optisch aktiven Amin versetzt und für eine Zeit in Wasser erwärmt, so bildet sich eine Vorzugsorientierung der helikalen Struktur aus, welche auch nach vollständigem Entfernen des chiralenamins bestehen bleibt.<sup>[94]</sup>



Schema 2.12: Schematische Darstellung der Komplexbildung eines chiralenamins an das optisch inaktive disubstituierte Polymer poly-**64** unter Ausbildung einer helikal-chiralen Polymerkette. Nach vollständiger Entfernung des chiralenamins bleibt die Vorzugsorientierung der Helix bestehen. Abbildung modifiziert nach Lit.<sup>[95]</sup>

## Zu 2) Verwendung von chiralen Cokatalysatoren:

Auf dem Gebiet der asymmetrischen Polymerisation - oder „*helix-sense-selective-polymerization*“ (HSSP) wie es in vielen Publikationen genannt wird - von achiralen Monomeren ist es vor allem die Arbeitsgruppe von AOKI *et al.*, welche gangselektiv sterisch anspruchsvolle, funktionalisierte Phenylacetylene polymerisieren und dabei kinetisch kontrollierte, *cis-cisoidal* konfigurierte Polymere erhalten. Dabei wird zwar der achirale Katalysator  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  **23** verwendet, dies aber in Kombination mit einem chiralen Cokatalysator (Abbildung 2.14). Das Besondere hier ist die Konservierung der helikal-chiralen Gangrichtung ohne die Zugabe eines Additivs. Ähnlich dem Beispiel in Schema 2.12 wirken die großen Substituenten und natürlich der stabilisierende Effekt von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen der Bildung von „*helix-reversal-points*“ entgegen.<sup>[96]</sup>



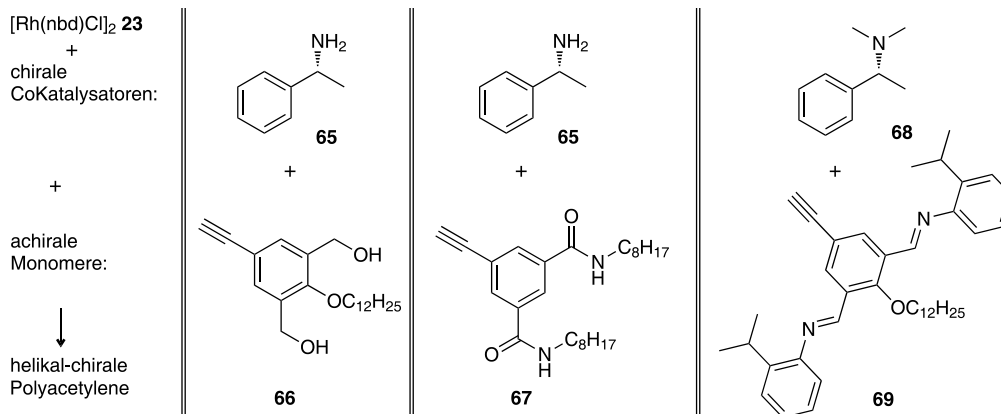
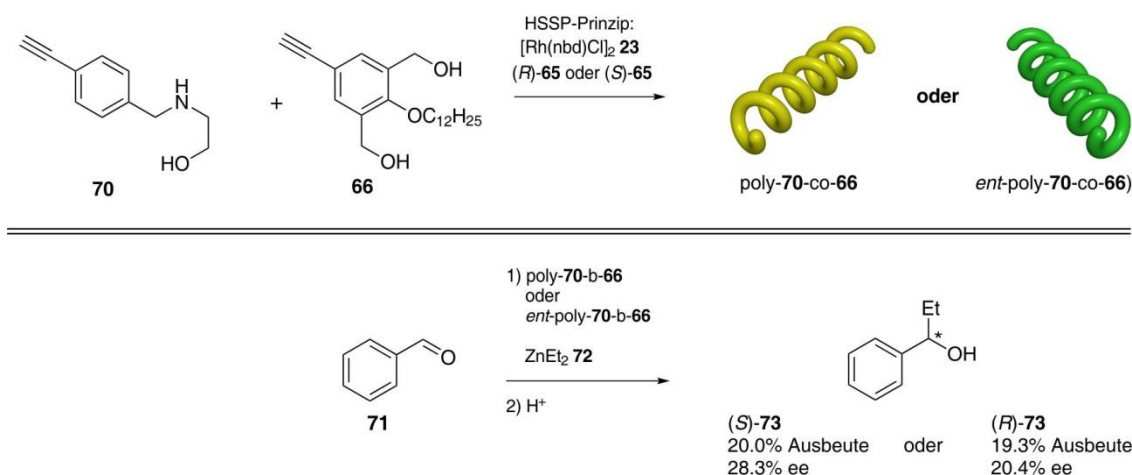


Abbildung 2.14: Erfolgreich durchgeführte Polymerisationen nach dem HSSP-Prinzip in der angegebenen Konstellation. Für die Polymerisation von **66** siehe Lit.<sup>[96]</sup>, für **67** die Lit.<sup>[97]</sup> und für **69** die Lit.<sup>[98]</sup>

In 2015 ist von LIU *et al.* eine sehr interessante Publikation erschienen, in welcher das statistische Co-Polymer poly-**70-co-66** nach dem HSSP-Prinzip hergestellt und als chiraler Ligand erfolgreich in einer asymmetrischen Additionsreaktion eingesetzt werden konnte (Schema 2.13). Dabei wurde entweder das alkylierte Produkt (*S*)-**73** oder das Produkt (*R*)-**73** (mit max. 28.3% ee) in Abhängigkeit vom zuvor verwendeten Cokatalysator (*S*)-**65** oder (*R*)-**65** gebildet. Zu erwähnen ist die Tatsache, dass bei der Alkylierung keine sonstigen optisch aktiven Verbindungen, außer dem Polymer poly-**70-co-66** (bzw. *ent*-poly-**70-co-66**) mit der induzierten Chiralität, verwendet wurden.<sup>[3c]</sup>

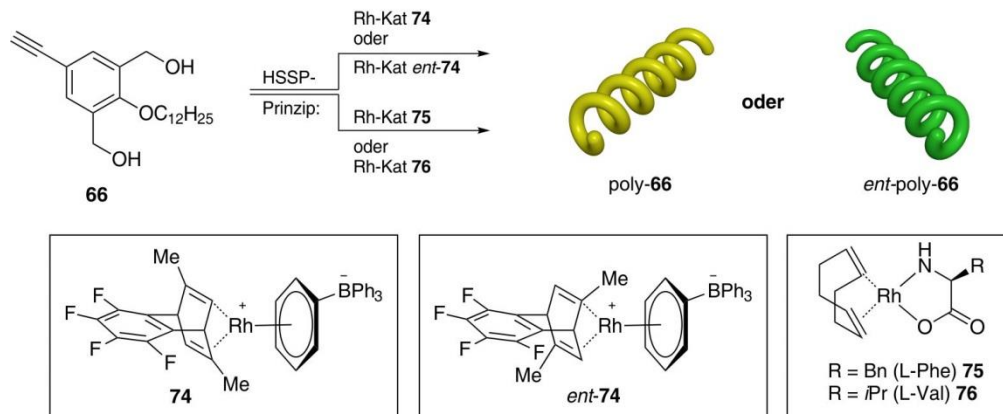


Schema 2.13: Darstellung des helikal-chiralen Block-Co-Polymers poly-**70-b-66** nach dem HSSP-Prinzip und Verwendung des Polymers als Ligand bei der asymmetrischen Additionsreaktion von  $\text{ZnEt}_2$  **72** an Benzaldehyd **71**. Schema modifiziert nach Lit.<sup>[3c]</sup>

### Zu 3) Verwendung von chiralen Rh-Katalysatoren:

Diese Methode ist stark an den vorherigen Punkt angelehnt, wobei die Induktion der helikalen Chiralität nicht durch einen chiralen Cokatalysator, sondern durch den chiralen Katalysator an sich erzeugt wird. Zur Polymerisation wird auch hier vorwiegend das sterisch anspruchsvolle, achirale Phenylacetylenmonomer **66** verwendet. Dabei ist es der Gruppe von HAYASHI *et al.* bereits 2009 gelungen die Katalysatoren **74** und *ent*-**74**, mit einem jeweils C<sub>2</sub>-symmetrischen Dien-Liganden herzustellen und damit gangselektiv das Monomer **66** zu polymerisieren (Schema 2.14). Der Erfolg der asymmetrischen Polymerisation konnte durch die Inversion des Cotton-Effektes unter Verwendung von **74** bzw. *ent*-**74** bestätigt werden.<sup>[99]</sup>

Die Arbeitsgruppe von SHI *et al.* berichtete 2016 ebenfalls über die erfolgreiche Synthese und Anwendung von optisch aktiven Rh-Komplexen. Hier wurden zwei Aminosäure-funktionalisierte Rh-Komplexe in kristalliner Form dargestellt (**75** und **76**, Schema 2.14) und damit jeweils das Monomer **66** nach dem HSSP-Prinzip polymerisiert. Die chiroptische Untersuchung konnte deutlich höhere Werte der molaren Elliptizität im Vergleich zur Methode aus Abbildung 2.14 zeigen.<sup>[41c]</sup>



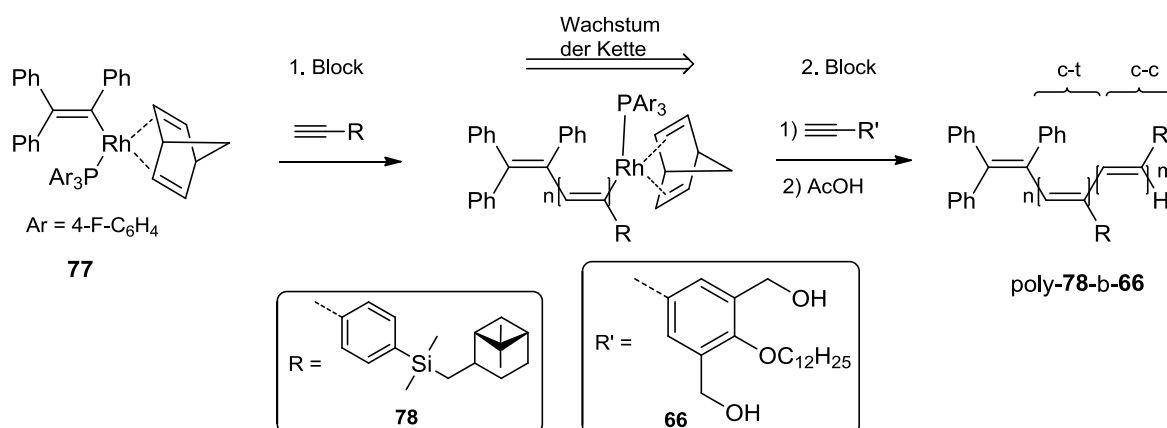
Schema 2.14: Verwendung der optisch aktiven Rh-Katalysatoren **74** und *ent*-**74**<sup>[99]</sup> sowie der Aminosäure-funktionalisierten Rh-Katalysatoren **75** und **76**<sup>[41c]</sup> zur gangselektiven, asymmetrischen Polymerisation des achiralen Acetylen **66**.

### Zu 4) Ausnutzung der zuvor erzeugten helikalen Chiralität bei Block-Co-Polymeren:

Eine sehr interessante Arbeit wurde vor kurzem erneut von LIU *et al.* über die induzierte Chiralität in einem Block-Co-Polymer präsentiert. Hier wurde ausgehend von einem achiralen



Katalysator-Komplex **77** das chirale Monomer **78** gangselektiv polymerisiert und durch die Chiralität des ersten Blocks die Gangselektivität des zweiten Blocks, bestehend aus dem achiralen Monomer **66**, gesteuert (Schema 2.15). Dieses einhändig helikal-chirale Block-Co-Polymer stellt das erste Beispiel für eine derartige Induktion der Helizität bei Polyacetylenen dar. Außerdem ist von den jeweiligen Homopolymeren bekannt, dass sie *cis-transoidale* (poly-**78**) bzw. *cis-cisoidale* (poly-**66**) Konformationen ausbilden. Die gleiche Konformation des Polymerrückgrates in dem jeweiligen Block konnte auch nach der Block-Co-Polymerisation durch CD- und UV-spektroskopische Messungen bestätigt werden.<sup>[100]</sup>

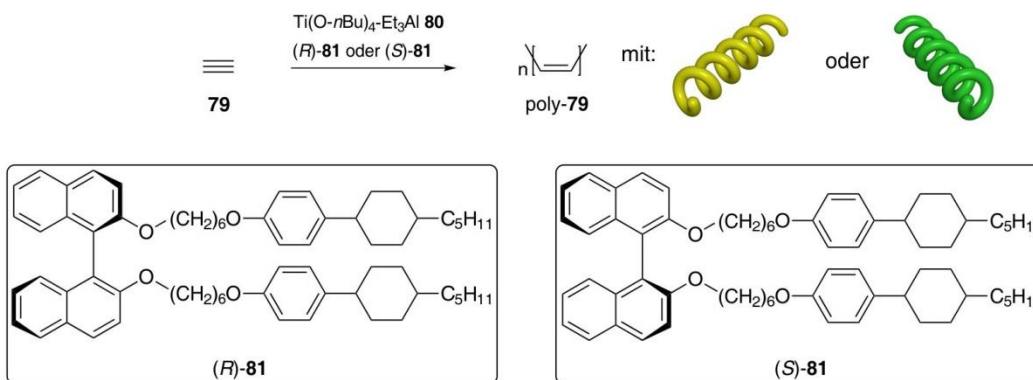


Schema 2.15: Lebende Polymerisation des chiralen Monomers **78** unter Ausbildung einer chiralen Helix und dadurch induzierte Chiralität bei der Polymerisation des zweiten Blocks, bestehend aus Monomer **66**. Die Abkürzungen c-t und c-c stehen für *cis-transoidal* und *cis-cisoidal*.<sup>[100]</sup>

### Zu 5) Verwendung einer chiralen Umgebung:

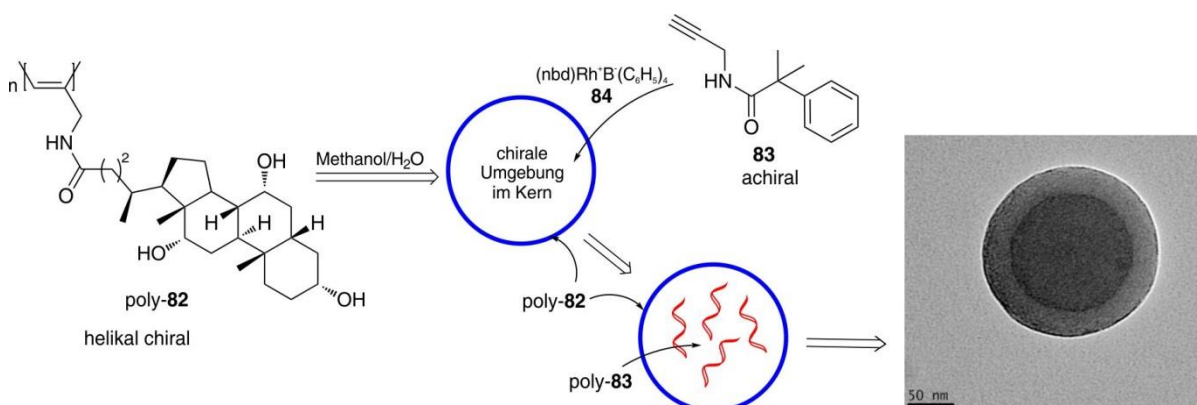
In dieser Kategorie werden achirale Acetylenmonomere mit achiralen Katalysatoren gangselektiv nach den HSSP-Prinzip hergestellt, wobei die Induktion zur Ausbildung einer vorzugsorientierten, helikalen Konformation des gebildeten Polymers von dem optisch aktiven Umfeld ausgeht. Hierzu gibt es in der Literatur zwei interessante Konzepte.

Das erste Konzept beschreibt die erfolgreiche Bildung von Polyacetylen-Filmen poly-**79** in einer nematischen LC-Phase bestehend entweder aus dem BINOL-Derivat (*R*)-**81** oder dem Derivat (*S*)-**81** (Schema 2.16). Die gebildeten Filme wurden mittels SEM untersucht und es konnte gezeigt werden, dass in Abhängigkeit von der BINOL-Konformation entweder rechtsgängige oder linksgängige helikale Polyacetylenketten erhalten werden.<sup>[101]</sup> Weitere Ergebnisse auf diesem Gebiet können in dem umfassenden Review<sup>[102]</sup> nachgelesen werden.



Schema 2.16: Selektive Herstellung einer rechtsgängigen oder einer linksgängigen Polyacetylenkette poly-**79** in einer nematischen LC-Phase aus (*R*)-**81** oder (*S*)-**81** unter Verwendung des Ziegler-Natta-Katalysators **80**. Schema modifiziert nach Lit.<sup>[101]</sup>

Eine kürzlich veröffentlichte Arbeit von DENG *et al.*<sup>[103]</sup> beschreibt das zweite Konzept. Dabei wurde das Cholsäure-funktionalisierte Polyacetylen poly-**82** Rh-katalysiert hergestellt. Bedingt durch den optisch aktiven Substituenten bildet dieses Polymer eine helikal-chirale Struktur aus. In einem Methanol/Wasser Gemisch bildet das Polymer Partikel aus, welche im Inneren eine chirale Umgebung aufweisen (Schema 2.17). Nutzt man nun diese Partikel als einen chiralen Nanoreaktor zur Polymerisation des achiralen Monomers **83** aus, so wird eine einhändig helikal-chirale Polymerketten von poly-**83** erhalten.



Schema 2.17: Bildung eines Partikels bestehend aus poly-**82** mit einem optisch aktiven Kern und dessen Verwendung für eine asymmetrische Polymerisation des achiralen Monomers **83** nach dem HSSP-Prinzip. Rechts: TEM-Aufnahme des Partikels. Schema modifiziert nach Lit.<sup>[103]</sup>

Diese Arbeit ist ein hervorragendes Beispiel für die Induktion einer chiralen Information, welches nicht nur das HSSP-Prinzip bestätigt, sondern es beschreibt auch die Machbarkeit einer asymmetrischen Katalyse in einem Nanoreaktor. In der vorliegenden Doktorarbeit

---

wurden zwar keine Partikel hergestellt, aber Kapitel 4.2 beschreibt die Versuche zur Herstellung von amphiphilen Block-Co-Polymeren, welche durch eine Selbstassemblierung mizellare Überstrukturen ausbilden sollten. Diese Mizellen besitzen einen einhändig helikal-chiralen Kern, welcher die notwendige Stereoinformation für mögliche asymmetrische Reaktionen liefern sollte.

### **2.1.3 Ausbildung geordneter Überstrukturen von Polyphenylacetylenen**

Wie bereits erwähnt, findet die Stabilisierung der helikalen Struktur bei Polyacetylenen durch verschiedene Arten von Wechselwirkungen statt. Sind in den Wiederholungseinheiten z.B. Amid-Gruppen enthalten, so kann die helikale Struktur zusätzlich durch *intramolekulare* und *intermolekulare* Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden.<sup>[22]</sup> Weiterhin kann durch die Variation der Seitenketten die Art der Wechselwirkungen und die Geometrie der Polymere so gesteuert werden, dass eine Vielzahl an unterschiedlichen Polymer-Aggregationen gebildet werden. Außerdem wurde in den vorherigen Abschnitten berichtet, dass die Rh-Katalyse die Bildung von einheitlich großen Polymeren ermöglicht, was natürlich die Ausbildung von geordneten Strukturen noch weiter begünstigt. Diese geordneten Strukturen, oder wie sie in der Literatur auch als „*supramolecular assemblies*“ bezeichnet werden, können zum Beispiel Fasern, Akkumulationen an Helices (Superhelices), Nanopartikel, Nanotubes, 2- oder 3-dimensional orientierte Flüssigkristalle oder durch weitere Funktionalisierung der Polymere auch mizellare Strukturen darstellen. Bezüglich dieser Thematik ist von RIGUERA *et al.* 2016 ein Review erschienen, welcher zum Nachlesen empfohlen wird.<sup>[2b]</sup>

In Hinblick auf die hergestellten Polymere in der vorliegenden Arbeit werden nun kurz die Aspekte der Mizellenbildung und die Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen vorgestellt.

#### **2.1.3.1 Ausbildung von Mizellen und Verwendung dieser als potentielle Nanoreaktoren**

Bei Mizellen handelt es sich um einfache, sphärische Supramoleküle, welche in Wasser oder wässrigen Medien durch nicht-kovalente Wechselwirkungen aus amphiphilen Verbindungen (niedermolekular oder makromolekular) aufgebaut werden. Als „amphiphil“ werden Moleküle mit einer hydrophilen Kopfgruppe und einem hydrophoben Rest bezeichnet, welche

in der Lage sind, sowohl mit polaren als auch mit unpolaren Lösungsmitteln/ Verbindungen zu wechselwirken.<sup>[104]</sup> Erst ab einer bestimmten Länge des hydrophoben Restes (es hängt immer von der Größe und Art des hydrophilen Teils ab) sind Amphiphile - in diesem Fall werden sie auch als Tensid bezeichnet - in der Lage die Oberflächenspannung des Wassers zu verringern und nach der Überschreitung der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) sich in der wässrigen Lösung zu geordneten Strukturen zusammenzulagern.<sup>[105]</sup> Der hydrophile Teil eines Amphiphils kann aus anionischen, kationischen, zwitterionischen oder nicht-ionischen Resten bestehen. Zur Ausbildung von geordneten Strukturen muss jedoch eine hydrophile-hydrophobe-Balance herrschen, welche mit Hilfe von Inkrementen berechnet und als HLB-Wert (*hydrophilic-lipophilic balance*) für nicht-ionische Tenside angegeben werden kann.<sup>[106]</sup>

Das wohl bekannteste Tensid ist das Sodiumdodecylsulfat (SDS) **85** welches häufig in der Emulsionspolymerisation als Detergens Verwendung findet. Ein anderes Beispiel ist die Verbindung **86**, welche als hydrophile Komponente einen Polyethylenglycol-Rest (PEG-900) trägt (Abbildung 2.15).

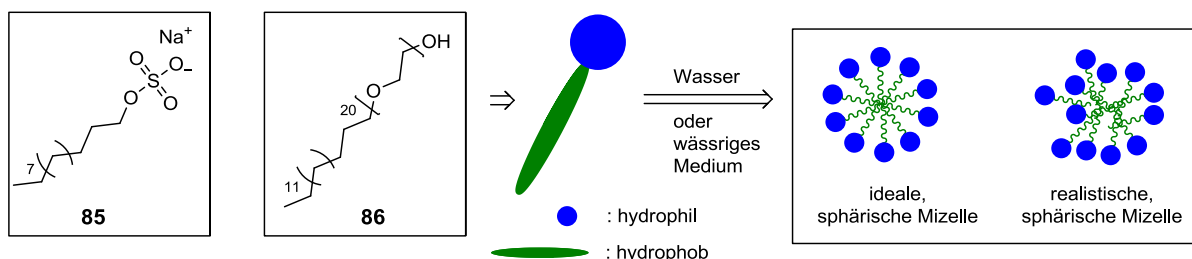


Abbildung 2.15: Strukturen des Tensids Sodiumdodecylsulfat (SDS) **85** und des PEG-900-funktionalisierten Hexadecan Tensids **86**.<sup>[107]</sup> Ausbildung mizellarer Überstrukturen in einem wässrigen Medium mit schematischer Darstellung einer idealen und einer eher realistischen Mizelle.<sup>[108]</sup>

Es hat sich bereits sehr früh gezeigt, dass die Verwendung von Amphiphilen in wässrigen Lösungen zu einer Beschleunigung von chemischen Reaktionen führen kann. Ein sehr umfangreicher Review über die mizellare Katalyse ist z. B. bereits 1970 von FENDLER *et al.*<sup>[109]</sup> erschienen. Weitere Reviews erschienen von OHME *et al.*<sup>[107]</sup> und SCARSO *et al.*<sup>[110]</sup>

Das Interesse an mizellarer Katalyse wird in Zukunft steigen, denn durch die Verwendung von Amphiphilen werden viele Aspekte der „Green Chemistry“ wie die Verwendung unbedenklicher Lösungsmittel (Wasser), Minimierung der benötigten Energie zur Reaktionsführung, Minimierung der entstehenden Abfallprodukte uvm., aufgegriffen.<sup>[111]</sup>

Hinzu kommt noch der positive Effekt einer Erhöhung der Substratkonzentration in einer Mizelle, der als „*hydrophobic effect*“ bezeichnet wird.<sup>[112]</sup>

Werden nun diese Vorteile der mizellaren Katalyse ausgenutzt und kombiniert diese mit dem in Schema 2.17 gezeigten Effekt einer asymmetrischen Reaktion in einem chiralen Umfeld, so sollte eine asymmetrische mizellare Katalyse ohne die Verwendung von chiralen Liganden oder chiralen Katalysatoren möglich sein. Hierzu wurde im Arbeitskreis REGGELIN das Block-Co-Polymer poly-**87-b-88**, welches ein amphiphiles Makrotensid darstellt, entwickelt und dessen Ausbildung von mizellaren Strukturen in wässrigen Lösungen untersucht (Abbildung 2.16).<sup>[7]</sup>

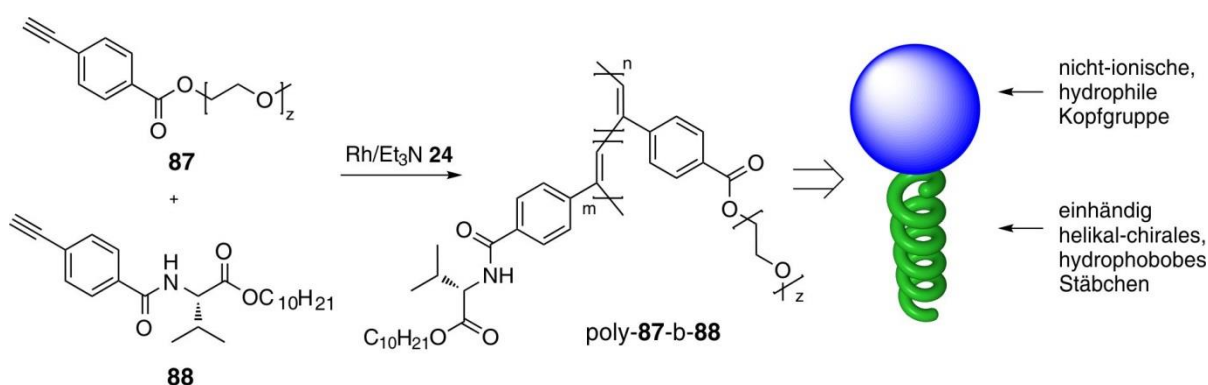


Abbildung 2.16: Struktur des amphiphilen Block-Co-Polymers poly-**87-b-88** bestehend aus den PEG-funktionalisierten, hydrophilen Wiederholungseinheiten und L-Valin-decyl-substituierten, hydrophoben Wiederholungseinheiten. Modifiziert nach Lit.<sup>[7]</sup>

Die ausgewählte Struktur des Block-Co-Polymers poly-**87-b-88** ist auf zwei Aspekte zurückzuführen:

- Der Polyethylenglycol-Rest als hydrophile Komponente ist mit Molmassen bis zu 20000 g/mol kommerziell verfügbar und besitzt einheitliche Molmassen. Zur Steuerung der Größe des hydrophilen Kopfes ist dieser Punkt sehr entscheidend. Außerdem liegen die PEG-funktionalisierte Wiederholungseinheiten mit einer skalierbaren Anzahl = n in einer wässrigen Lösung als ein ungeordnetes Knäuel (*random coil*) vor.
- Der hydrophobe Block, bestehend aus den L-Valin-decyl Wiederholungseinheiten, bildet in gängigen organischen Lösungsmitteln stabile, einhändig helikal-chirale Konformationen aus. Zusätzlich ist das Homopolymer poly-**88** in der Lage eine flüssigkristalline Phase auszubilden und innerhalb dieser niedermolekulare organische Verbindungen, auf eine Enantiomeren-differenzierend Weise, zu orientieren.<sup>[9]</sup>

Durch Aggregation dieser chiralen Makrotenside von poly-**87-b-88** zu einer Mizelle in einem wässrigen Medium bekommt man einen „Nanoreaktor“ mit einem chiralen Kern, welcher in der Lage sein sollte asymmetrische Reaktionen zu katalysieren. Die ersten Versuche zur Darstellung dieses Block-Co-Polymers sind in Abschnitt 2.3.1 gezeigt. In diesem Abschnitt werden auch die Probleme bei der Polymerisation unter Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalyse angesprochen und es wird auf die Anforderungen zur Darstellung einheitlicher Polymer-Blöcke hingewiesen.

### 2.1.3.2 Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen

Der Begriff „Flüssigkristall“ beschreibt einen Zustand einer Materie, welche die Fluidität einer Flüssigkeit und einen gewissen Ordnungsgrad, ähnlich dem eines Kristalls, besitzt und wurde erstmals in den Arbeiten von REINITZER im Jahr 1888 beschrieben.<sup>[113]</sup> Zur besseren Darstellung werden die drei Zustände für nicht-kugelförmige Teilchen in Abbildung 2.17 betrachtet. In einer Flüssigkeit besitzen die Teilchen keine Positionsfernordnung (freie Translation) und keine Orientierungsfernordnung (freie Rotation), was sich in einem vollkommen isotropen Charakter der Phase widerspiegelt. In einem Kristall hingegen besitzen die Teilchen eine feste, dreidimensionale Positionsfernordnung (keine Translation) und eine feste Orientierungsfernordnung (keine Rotation), was sich in den anisotropen Eigenschaften dieser Phase widerspiegelt. Der Zustand der Teilchen (auch als Mesogene bezeichnet) in einem Flüssigkristall entspricht einer Mischung der beiden Fernordnungen. So weisen die Mesogene keine Positionsfernordnung (freie Translation), gleichzeitig aber eine Vorzugsorientierung (Phasenanisotropie) auf.<sup>[114]</sup>

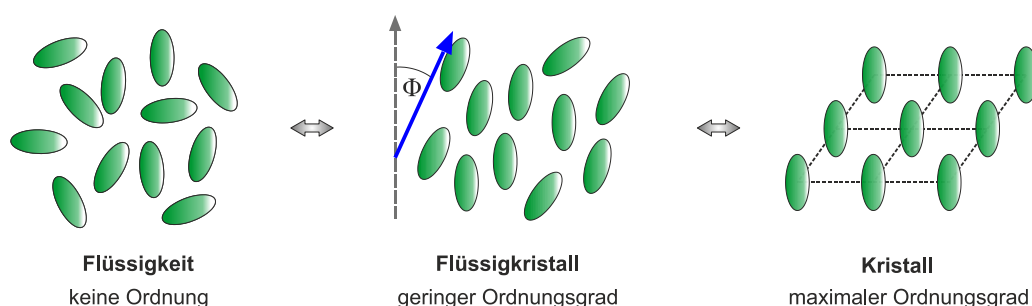


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung nicht-kugelförmiger Teilchen in einer Flüssigkeit (freie Translation und Rotation), in einem Flüssigkristall (freie Translation, vorzugsorientierte Teilchen um einen Direktor (blauer Pfeil)) und in einem Kristall (feste Translation und Rotation). Modifiziert nach Lit.<sup>[114]</sup>

Die Ausbildung eines flüssigkristallinen Zustandes von Mesogenen kann auf zwei Arten realisiert werden, nämlich durch Schmelzen eines entsprechenden Feststoffes, was als *thermotroper* Flüssigkristall bezeichnet wird, oder durch Lösen eines Feststoffes, was als *lyotroper* Flüssigkristall bezeichnet wird. Der Zustand eines Flüssigkristalls kann aber auch auf umgekehrte Weise durch Abkühlen der Schmelze oder durch Eindampfen eines gelösten Feststoffes erhalten werden.<sup>[115]</sup> Innerhalb einer flüssigkristallinen Phase liegen die Mesogene jedoch in mikrometergroßen Schwärmen vor. Innerhalb eines Schwarmes sind die Mesogene entlang eines Direktors orientiert, die Orientierung der Schwärme unterliegt jedoch einer statistischen Verteilung (Abbildung 2.18). Hinzu kommt noch, dass innerhalb eines Schwarmes die Mesogene unterschiedliche Positionsfernordnungen einnehmen können. So sind z.B. für *kalamitische* (stäbchenförmige) Mesogene die Mesophasen *smektisch*, *nematisch* und *cholesterisch* bekannt (Abbildung 2.18). Dabei besitzt die smektische Phase, von der 12 verschiedene Unterarten bekannt sind, den höchsten Ordnungsgrad. Die Mesogene sind hierbei in Schichten angeordnet und entweder orthogonal (smektisch A) oder geneigt (smektisch C) zur Schichtebene angeordnet. Bei der nematischen Mesophase besitzen die Mesogene eine eindimensionale Orientierung entlang eines Direktors und bilden dabei den geringsten Ordnungsgrad in einem Flüssigkristall aus. Cholesterische Mesophasen werden nur mit chiralen Mesogenen ausgebildet und bestehen aus Lagen nematisch angeordneter Mesogene, welche aufgrund der Chiralität einen relativen Drehsinn (schraubenförmig) erfahren. Bedingt durch diesen Drehsinn werden bei einer cholesterischen Mesophase Reflexionsfarben beobachtet.<sup>[114]</sup>

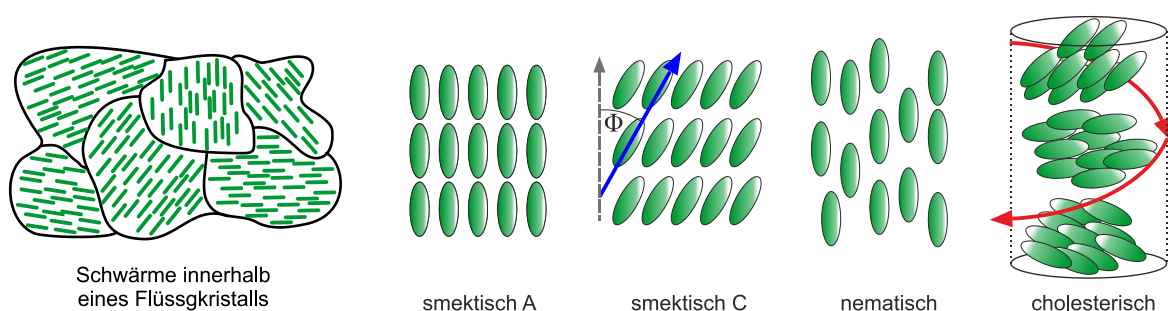


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung von Schwärmen innerhalb eines Flüssigkristalls mit nematisch angeordneten Mesogenen und statistischer Verteilung der Schwarmausrichtungen. Bildliche Darstellung der Mesogen-Anordnungen bei verschiedenen Mesophasen. Modifiziert nach Lit.<sup>[114]</sup>

Ein Mesogen kann aus einer niedermolekularen Verbindung, aber auch aus einem Polymer bestehen, wobei hauptsächlich die Form und die Starrheit eines Mesogens für die Ausbildung



einer flüssigkristallinen Phase verantwortlich sind. Da in der vorliegenden Arbeit nur lyotrop flüssigkristalline Phasen (LLC-Phasen) auf Polymerbasis untersucht wurden, werden auch nur diese diskutiert.

Der Einfluss der Polymerflexibilität und des Molekulargewichtes auf flüssigkristalline Eigenschaften wurde bereits 1988 von DUPRÉ *et al.*<sup>[116]</sup> untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die kritische Konzentration ( $c_{krit}$ ) zur Ausbildung einer LLC-Phase von der Persistenzlänge  $q$  des Polymers abhängt. Dabei kann  $q$  aus der mittleren Strecke zweier Punkte  $|r_{ij}|$  und dem Winkel  $\theta_{ij}$ , welchen zwei tangentielle Vektoren an den Punkten  $i$  und  $j$  bilden, berechnet werden (Abbildung 2.19 und Gleichung 1).<sup>[117]</sup>

$$\langle \cos \theta_{ij} \rangle = \exp\left(-\frac{|r_{ij}|}{q}\right) \quad (1)$$



Abbildung 2.19: Schematische Darstellung eines flexiblen Polymers und die Parameter zur Berechnung der Persistenzlänge  $q$ . Modifiziert nach Lit.<sup>[117]</sup>

Aus der schematischen Darstellung der flexiblen Helix in Abbildung 2.19 kann man herleiten, dass mit steigender Steifigkeit (Polymerrigidität  $a$ ) der Polymerkette auch die Persistenzlänge  $q$  zunimmt. Dabei spielt der Durchmesser  $d$  eines Polymers ebenfalls eine Rolle und es kann die Gleichung 2 aufgestellt werden.

$$a = \frac{q}{d} \quad (2)$$

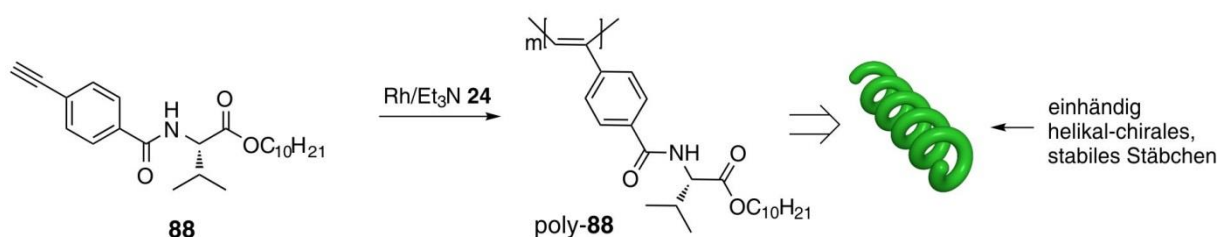
Mit Hilfe der Polymerrigidität  $a$  kann nun der Zusammenhang zur  $c_{krit}$  aufgestellt werden:

$$c_{krit} = \frac{8}{a} \left(1 - \frac{2}{a}\right) \quad (3)$$

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass mit steigender Rigidität  $a$  sich die Persistenzlänge  $q$  der Polymerlänge  $L$  nähert und dadurch die kritische Konzentration zur Ausbildung einer LLC-Phase sinkt. Diese oberen Gleichungen sind unabhängig von der Polymersorte gültig und sollten bei der Entwicklung von neuen Polymeren, in Hinblick auf die Polymerhelix-Stabilität und damit auf die Mesogenlänge und Mesogendurchmesser, berücksichtigt werden.



Die Aminosäure-funktionalisierten Phenylacetylene, wie z.B. das Polymer poly-**88**, sind somit perfekte Kandidaten für Mesogene zur Ausbildung lyotrop-flüssigkristalliner Phasen. Durch die helikale Konformation besitzen sie zum einen die passende Stäbchenform und bedingt durch die Amidbindungen und die Ausbildung von *inter*- und *intramolekularen* Wasserstoffbrückenbindungen, erfahren sie zum anderen eine gewisse Stabilisierung ihres Polymerrückgrates, was zu einer Vergrößerung der Persistenzlänge führt (Schema 2.18).



Schema 2.18: Rh/Et<sub>3</sub>N-katalysierte Polymerisation des Valin-funktionalisierten Phenylacetylens **88**. Das resultierende Polymer bildet eine stabile, helikal-chirale Konformation aus, welche die Ausbildung einer LLC-Phase ermöglicht.

Wie bereits erwähnt ist der Grad der Mesogen-Ordnung innerhalb einer LLC-Phase dynamisch und kann durch eine Veränderung der Konzentration und/oder der Temperatur in einem gewissen Rahmen skaliert werden. Der Grad der Ordnung kann durch die Angabe des Ordnungsparameters  $S$  (Gleichung 4) angegeben werden, wobei  $\theta$  den Winkel zwischen dem Direktor und dem Richtungsvektor eines Mesogens angibt und die Klammern das statistische Ensemble der Mesogene wiedergeben.<sup>[118]</sup> Je größer  $S$ , desto geordneter sind die Mesogene und desto größer ist der Grad an Orientierung.

$$S = \left\langle \frac{3 \cdot \cos^2 \theta - 1}{2} \right\rangle \quad (4)$$

Besitzen helikale Polymere, wie z.B. das poly-**88**, einen Ordnungsgrad von  $S = 10^{-4}$  bis  $10^{-3}$ , so können diese als schwach orientierende Medien in der NMR-Spektroskopie eingesetzt werden. Der Zusammenhang zwischen LLC-Phasen, schwach orientierenden Medien und der NMR-Spektroskopie wird nun im nächsten Kapitel erläutert.

---

## 2.2 NMR-basierte Strukturaufklärung unter Verwendung von Polyphenylacetylenen als Orientierungsmedien

Die NMR-Spektroskopie hat sich in den vergangenen Jahrzehnten zu einer nicht mehr wegzudenkenden Analysemethode in der Chemie entwickelt. Zu dieser Entwicklung haben vor allem die Etablierung der Puls-Fourier-Transform-Technik (PFT-Technik)<sup>[119]</sup>, sowie die zweidimensionalen homo- und heteronuklearen Korrelationsexperimente<sup>[120]</sup> wie z.B. COSY<sup>[121]</sup>, TOCSY<sup>[122]</sup>, HSQC<sup>[123]</sup>, HMBC<sup>[124]</sup> oder (IN-)ADEQUATE<sup>[125],[126]</sup> beigetragen. Mit Hilfe dieser Methoden (und natürlich der eindimensionalen NMR-Spektroskopie), lässt sich heute die Konstitution von nahezu allen organischen Verbindungen ermitteln.

Zur Bestimmung der Konfiguration und Konformation organischer Verbindungen in einer vollständig isotropen Lösung können zusätzlich Winkelinformationen (skalare Kopplung, KARPLUS-Beziehung)<sup>[127]</sup> sowie Distanzinformationen (dipolare Kopplung, NOE-Effekt)<sup>[128]</sup> ermittelt werden. Diesen Methoden sind jedoch Grenzen gesetzt, da die KARPLUS-Methode stark Parameter-abhängig ist und die Abstandsbestimmung mittels NOE nur bis zu einem Kernabstand von ca. 4.5 Å möglich ist.<sup>[129]</sup>

Die Verwendung von sogenannten anisotropen NMR-Observablen erlaubt es Winkel- und Abstandsinformationen über größere Distanzen und ohne die Notwendigkeit einer Parametrisierung zu erhalten und diese Informationen zur Strukturaufklärung zu verwenden. In den nächsten Abschnitten werden diese anisotropen Observablen näher erläutert und Anwendungsbeispiele vorgestellt.

### 2.2.1 Anisotrope NMR-Observablen

Im Falle einer vollständigen Isotropie (freie Translation und Rotation) werden die anisotropen Wechselwirkungen eines Moleküls zu Null gemittelt. Besitzt ein Molekül jedoch eine eingeschränkte Beweglichkeit, so kann eine dipolare (Rest-) Kopplung gemessen werden, welche bedingt durch die relative Orientierung der koppelnden Kerne zum externen Magnetfeld, Winkel- und Abstandsinformationen enthält. Der Zustand der eingeschränkten Molekülbeweglichkeit ist demnach entweder in einem Feststoff gegeben oder er wird durch die Verwendung von sogenannten Orientierungsmedien erreicht. Das Zustandekommen der dipolaren Kopplung soll nun im Folgenden erklärt werden.

### 2.2.1.1 Dipolare Kopplung

Die dipolare Kopplung ist eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung über den Raum zwischen Kernen mit einem Spin  $> 0$  in einem statischen Magnetfeld  $B_0$  (Abbildung 2.20, a). Da ein Kernspin, z.B. Kern A, als ein kleiner Permanentmagnet betrachtet werden kann, erzeugt dieser ebenfalls ein Magnetfeld, welches zusätzlich zum externen Magnetfeld  $B_0$  auf den Kernspin B einwirkt. Das führt zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz, was als dipolare Kopplung  $D_{AB}$  bezeichnet wird. In einem Magnetfeld sind die Kernspins A und B im zeitlichen Mittel sowohl parallel als auch anti-parallel zueinander ausgerichtet. Auch der anti-parallele Fall erzeugt eine dipolare Kopplung, sodass eine Gesamtaufspaltung des Signals mit der Größe von  $2D_{AB}$  detektiert wird (Abbildung 2.20, b).<sup>[130]</sup>

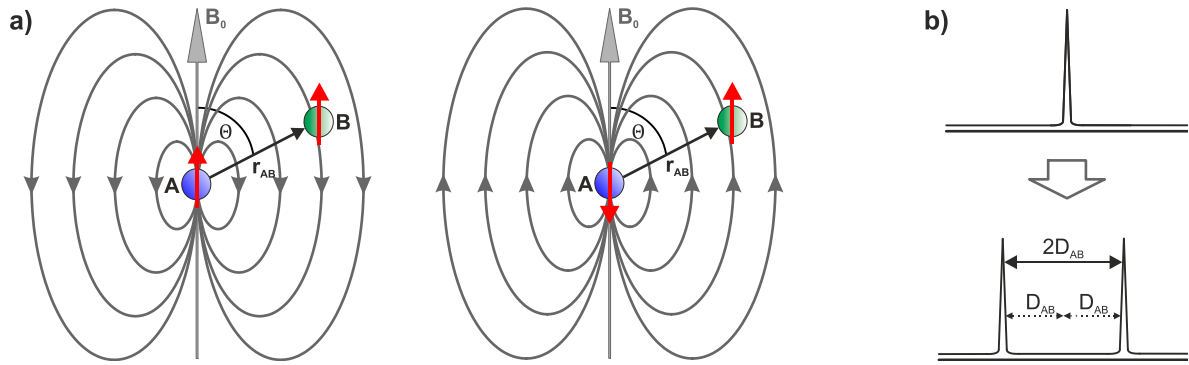


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung der dipolaren Wechselwirkung. a) Parallele (links) und antiparallele (rechts) Ausrichtung des Kernspins A unter Ausbildung zweier unterschiedlicher Magnetfelder. b) Daraus resultiert eine Aufspaltung des Signals der dipolaren Kopplung zwischen den Kernen A und B. Modifiziert nach Lit.<sup>[130]</sup>

Da die Wechselwirkung der Kernspins von dem Kernabstand  $r_{AB}$  und dem Winkel  $\theta$ , welcher von dem Kern-Vektor  $\vec{r}_{AB}$  und dem Magnetfeld  $B_0$  gebildet wird abhängt, kann für den vollständig anisotropen Fall die Gleichung (5) aufgestellt werden. Dabei beschreibt  $\hbar$  die Planckkonstante,  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis und  $\mu_0$  die Vakuumpermeabilität.

$$D_{AB} = -\frac{\hbar\gamma_A\gamma_B\mu_0}{16\pi^2} \cdot \frac{1}{r_{AB}^3} \cdot (3\cos^2(\theta) - 1) \quad (5)$$

Anhand dieser Gleichung ist ersichtlich, dass die dipolare Kopplung eine  $r^{-3}$  Abhängigkeit besitzt. Dies erlaubt eine deutlich weitreichendere Detektion von Kern-Kern-Wechselwirkungen im Vergleich zu NOE-Experimenten, bei welchen die Relaxationsraten koppelnder Kerne mit einem Kernabstand von  $r^{-6}$  korrelieren.

Ähnlich wie bei Permanentmagneten existieren auch bei den Kernspins in Abhängigkeit vom Winkel  $\theta$  eine repulsive und eine attraktive Kraft. Für einen vollkommen statischen Fall mit konstantem Kernabstand  $r_{AB}$  ist die dipolare Kopplung somit direkt proportional zur Funktion  $3\cos^2(\theta)-1$ . Für diese Funktion existieren somit zwei Grenzfälle. Bei einem Winkel  $\theta=0^\circ$  und  $180^\circ$  wirkt die maximal attraktive Kraft zwischen den Kernspins, was für  $D_{AB}$  bedeutet, dass ein maximaler Wert erreicht wird. Die maximale repulsive Kraft wird bei  $\theta=90^\circ$  erreicht und ergibt ein Minimum der dipolaren Kopplung. Der Nulldurchgang, also der Punkt, an dem sich die Dipolkräfte aufheben und keine dipolare Kopplung gemessen wird, liegt bei einem Winkel von  $\theta=54.7^\circ$  („magic angle“) (Abbildung 2.21).<sup>[120, 130]</sup> Diese direkte Relation zwischen der dipolaren Kopplung und dem Winkel  $\theta$  wird auch bei der Methode *Variable angle sample spinning* (VASS) ausgenutzt, um die Größe der dipolaren Kopplung bis zum Verschwinden der Kopplung bei  $\theta=54.7^\circ$  zu skalieren.<sup>[131]</sup>

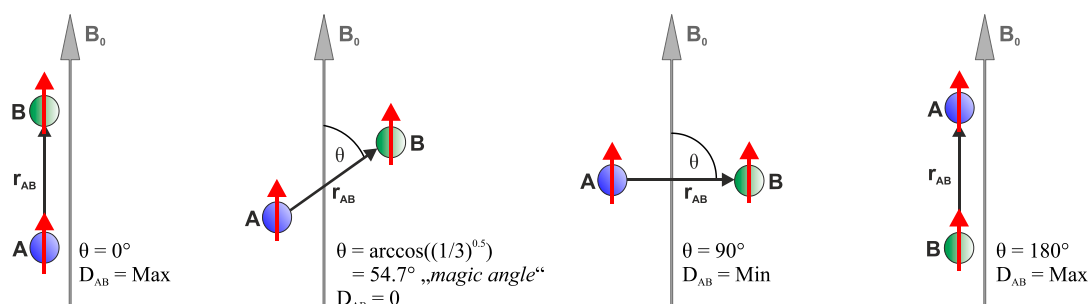


Abbildung 2.21: Schematische Darstellung der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zweier Kernspins A und B in einem externen Magnetfeld in Abhängigkeit vom Winkel  $\theta$ . Modifiziert nach Lit.<sup>[120]</sup>

Die starke Orientierung der Moleküle führt aber dazu, dass zum einen sehr breite Signale und zum anderen sehr komplexe Spektren mit Kopplungen in kHz-Bereich gemessen werden. Die Ursachen hierfür bilden die (fast) nicht vorhandene Translation und Rotation der Moleküle, sodass sowohl *intermolekulare*- als auch *intramolekulare*-Dipol-Wechselwirkungen detektiert werden.<sup>[132]</sup>

Bei den zuvor gezeigten NMR-Methoden werden demnach zwei Grenzfälle betrachtet – den vollkommen isotropen Zustand, der, durch die zu Null gemittelten anisotropen Observablen, die Auswertung von einfachen, rein skalaren Kopplungen im Hz-Bereich mit scharfen Signalen erlaubt – und den vollkommen anisotropen Fall, welcher die Ermittlung von Winkeln und Abständen erlaubt, dafür aber sehr komplizierte, nahezu nicht auswertbare Spektren liefert. Eine Möglichkeit zur Erzeugung von auswertbaren Spektren mit noch vorhandenen dreidimensionalen Strukturinformationen, bietet die Verwendung von residualen dipolaren Kopplungen (RDCs). Auf diese wird nun im Folgenden eingegangen.

### 2.2.1.2 Residuale Dipolare Kopplung (RDC) in schwach orientierenden Medien

Der Zusatz „residual“ impliziert das Vorhandensein eines Restanteils der dipolaren Kopplung. Dieser kann gemessen werden, wenn sich die zu untersuchende Substanz in einem Medium befindet, welches eine partielle Orientierung auf die darin vollständig gelöste Substanz ausübt. Wird die Substanz nun so schwach orientiert, dass eine freie Translation bei gleichzeitiger Einschränkung der Rotation vorherrscht, so werden die *intermolekularen* Wechselwirkungen zu Null gemittelt und aus der relativen Orientierung der Moleküle zum Magnetfeld werden die Strukturinformationen aus den noch vorhandenen *intramolekularen* Wechselwirkungen erhalten.

Als Orientierungsmedien – auch Alignment-Medien genannt – haben sich für eine NMR-basierte Strukturaufklärung zwei Typen etabliert, nämlich Medien bestehend aus einem Gel (*strain induced alignment in a gel*, SAG) und aus einer lyotrop flüssigkristallinen Phase. Interessierten Lesern wird an dieser Stelle eine Sammlung an Literatur für Gele<sup>[11, 133]</sup> und für LLC-Phasen<sup>[9-10, 134]</sup> angeboten. In den vergangenen Jahren konnten sich jedoch Aminosäure-funktionalisierte Phenylacetylene als hervorragende LLC-Phasen-basierte Alignment-Medien behaupten, welche von REGGELIN *et al.* entwickelt und untersucht wurden.<sup>[9],[11],[135],[136]</sup> Diese Polymere sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Um eine residuale dipolare Kopplung im Größenbereich einer skalaren Kopplung zu erhalten, sollte ein Molekül im beobachteten Zeitraum eine Orientierung von etwa 0.05% aufweisen. Damit ergibt sich aus einer 23 kHz großen dipolaren Kopplung eine lediglich 11.5 Hz große residuale dipolare Kopplung.<sup>[130]</sup> Anhand Gleichung 6 kann somit aus der Gesamtkopplungskonstante  $T$ , welche durch die Auswertung einer anisotropen Messung zugänglich ist und der zuvor ermittelten skalaren Kopplung  $^1J_{AB}$  (isotrope Messung) die residuale dipolare Kopplung ermittelt werden (Abbildung 2.22).<sup>[137]</sup>

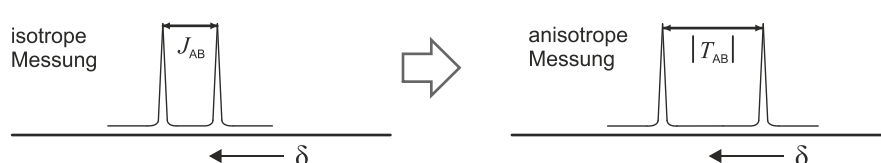
$$|T_{AB}| = |J_{AB} + 2D_{AB}| \quad (6)$$


Abbildung 2.22: Berechnung der residuellen dipolaren Kopplung zweier Kerne A und B aus der isotropen skalaren Kopplungskonstanten  $J_{AB}$  und der anisotropen Gesamtkopplungskonstanten  $T_{AB}$  nach Gleichung 6. Modifiziert nach Lit.<sup>[138]</sup>

---

Nach einer erfolgreichen Ermittlung der RDCs des untersuchten Moleküls schließt sich die Bestimmung von Konfiguration und Konformation an. Dieses Vorgehen wird im Abschnitt 2.2.2 fortgesetzt.

Die relative Orientierungsstärke einer anisotropen LLC-Phase kann durch die Messung der quadrupolaren Kopplung ermittelt werden.

### 2.2.1.3 Quadrupolare Kopplung

Bei der quadrupolaren Kopplung handelt es sich wie bei der dipolaren Kopplung ebenfalls um eine anisotrope NMR-Observable, welche allerdings von Kernen mit Spin  $I > \frac{1}{2}$  erzeugt wird. Da in der vorliegenden Arbeit nur die quadrupolaren Kopplungen von Deuterium ( $I = 1$ ) untersucht wurden, wird speziell auf die  $^2\text{H}$ -NMR-Spektroskopie eingegangen. Der Deuterium-Kern besitzt keine kugelsymmetrische Ladungsverteilung, sodass ein elektrisches Quadrupolmoment  $Q$  ausgebildet wird. Die Bindungselektronen einer Kohlenstoff-Deuterium-Bindung verursachen am Kern des Deuterons einen Feldgradienten, welcher mit dem Quadrupolmoment  $Q$  in Wechselwirkung tritt. Dies führt zu einer Aufspaltung des  $^2\text{H}$ -Signals. Die gemessene Aufspaltung  $\Delta\nu_Q$  ist dabei abhängig von der relativen Orientierung der Kerne zum externen Magnetfeld. Werden die Kerne nun in einem schwach orientierten Zustand betrachtet, so hängt die Quadrupolaufspaltung von der zeitlichen Mittelung der Orientierung ab.<sup>[139]</sup> Die Anisotropie in einer LLC-Phase bewirkt eine schwache Orientierung der Lösungsmittelmoleküle (z.B.  $\text{CDCl}_3$ ), wobei der Ordnungsparameter  $S$  der Mesogene (Gleichung 4, Abschnitt 2.1.3) in direkter Verbindung mit der Größe der Quadrupolaufspaltung steht. Die Messung der Quadrupolaufspaltung kann demnach als ein Werkzeug zur Untersuchung der folgenden Punkte dienen:

- Bestätigung der Homogenität einer LLC-Phase durch ein 2D- $^2\text{H}$ -imaging Experiment<sup>[140]</sup>
- Untersuchung der temperaturabhängigen Stabilität der LLC-Phase und mögliche Detektion von Phasenübergängen
- Bestimmung der kritischen Konzentration ( $c_{\text{krit}}$ ) zur Ausbildung vollständiger Phasenanisotropie
- Untersuchung der Skalierbarkeit der Phasenanisotropie durch Konzentrationsveränderung der LLC-Phase

- Messung der Äquilibrierungszeit in einem Magnetfeld bis zur konstanten Ausrichtung der Mesogene. Diese Analyse erlaubt auch einen Rückschluss auf die Polymergröße und die Polymergrößenverteilung (siehe hierfür Abschnitt 4.5.1)

Die genannten Punkte spielen bei der vorliegenden Arbeit eine große Rolle und werden im Ergebnisteil einzeln besprochen.

### 2.2.2 RDCs in der Strukturanalytik

Bei der Extraktion strukturrelevanter Daten, aus den nach Gleichung 6 bestimmten RDCs, betrachten wir den idealisierten Fall eines vollständig starren Analyten mit konstanten Atomabständen. Aus dieser Annahme kann Gleichung 5 in Gleichung 7 umgeschrieben werden, in welcher die residuale dipolare Kopplung im zeitlichen Mittel (ausgedrückt durch eckige Klammern) nur von dem Winkel  $\theta$  zwischen dem internuklearen Vektor  $\overrightarrow{R_{AB}}$  der beiden Kerne A und B relativ zum Magnetfeld abhängt.

$$D_{AB} = -\frac{\hbar\gamma_A\gamma_B\mu_0}{16\pi^2} \cdot \frac{1}{r_{AB}^3} \cdot (\langle 3\cos^2(\theta) \rangle - 1) \quad (7)$$

Zur einfacheren Beschreibung der zeitlich gemittelten Orientierung des internuklearen Vektors  $\overrightarrow{R_{AB}}$  empfiehlt es sich jedoch das Bezugssystem zu wechseln und nicht mehr das frei bewegliche Molekül, sondern die Bewegung des Magnetfeldvektors  $\overrightarrow{B}(t)$  um das fixierte Molekül zu betrachten (Abbildung 2.23).

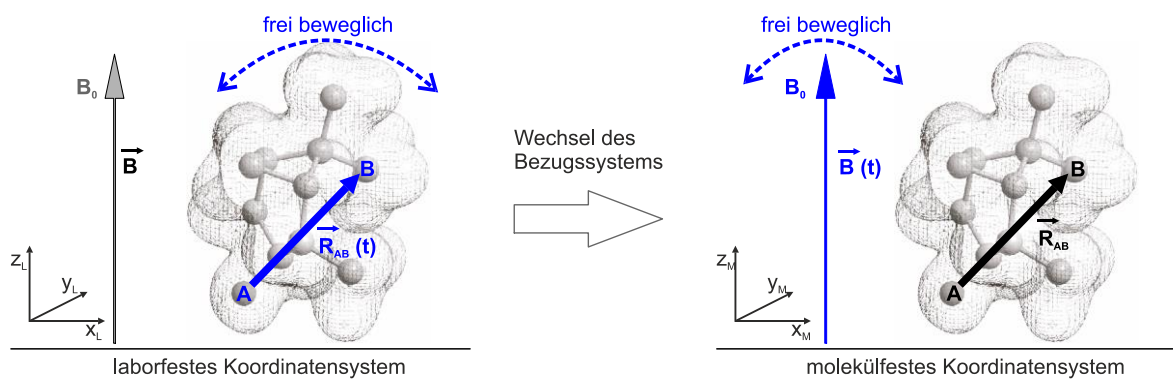


Abbildung 2.23: Wechsel des Bezugssystems aus einem laborfesten in ein molekülfestes Koordinatensystem zur Beschreibung der zeitlich gemittelten Orientierung des internuklearen Vektors  $\overrightarrow{R_{AB}}$ . Modifiziert nach Lit.<sup>[141]</sup>

Die zeitlich gemittelte Orientierung des Vektors  $\overrightarrow{R_{AB}}$  kann nun durch Gleichung 8 ausgedrückt werden.

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = P_x r_x^2 + P_y r_y^2 + P_z r_z^2 \quad (8)$$

Dabei stehen  $P_i$  für die Eigenwerte einer Wahrscheinlichkeits-Matrix  $\mathbf{P}$ , welche die Wahrscheinlichkeit beschreiben, den Magnetfeld-Vektor  $\overrightarrow{B}(t)$  entlang der Hauptachsen  $x_M$ ,  $y_M$  und  $z_M$ , abzubilden. Die  $r_i$  stellen die Koordinaten des internuklearen Vektors  $\overrightarrow{R_{AB}}$  im Hauptachsensystem der Wahrscheinlichkeits-Matrix dar. Weiterhin kann die Wahrscheinlichkeits-Matrix  $\mathbf{P}$  durch Gleichung 9 dargestellt werden und ist in jedem Fall konstant.

$$\mathbf{P} = P_x + P_y + P_z = 1 \quad (9)$$

Für den Fall einer vollständigen Isotropie ist die Wahrscheinlichkeit den Magnetfeld-Vektor entlang der drei Achsen zu finden gleich groß (mit  $P_i = 1/3$ ), sodass der Wahrscheinlichkeits-Tensor eine kugelförmige Gestalt annimmt. Im Gegenzug gilt für die Eigenwerte bei einer vollständigen Orientierung des Analyten  $P_x=P_y=0$  und  $P_z=1$ , was dazu führt, dass sich der Wahrscheinlichkeits-Tensor auf eine Linie reduziert. Liegt der Analyt schwach orientiert vor, so kann der Wahrscheinlichkeits-Tensor  $\mathbf{P}$  als Ellipsoid mit einem fixierten internuklearen Vektor  $\overrightarrow{R_{AB}}$  dargestellt werden (Abbildung 2.24).<sup>[141]</sup>

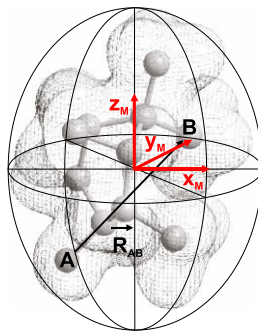


Abbildung 2.24: Schematische Darstellung des Wahrscheinlichkeits-Tensors  $\mathbf{P}$  als Ellipsoid in einem molekülfesten Koordinatensystem eines schwach orientierten Analyten. Modifiziert nach Lit.<sup>[141]</sup>

Der Alignment-Tensor  $\mathbf{A}$  ist schließlich über Gleichung 10 mit dem Wahrscheinlichkeits-Tensor  $\mathbf{P}$  verbunden, wobei  $\mathbf{I}$  einen Einheits-Tensor darstellt.

$$\mathbf{A} = \mathbf{P} - \frac{1}{3} \mathbf{I} \quad (10)$$

Aus der Kombination der Gleichungen (7), (8) und (10) kann somit der Alignment-Tensor  $\mathbf{A}$  mit den extrahierten RDCs verknüpft werden (Gleichung 11).<sup>[141]</sup>



$$D_{AB} = -\frac{3\hbar\gamma_A\gamma_B\mu_0}{16\pi^2r_{AB}^3} (A_x r_x^2 + A_y r_y^2 + A_z r_z^2) \quad (11)$$

Der Alignment-Tensor ist eine reelle, spurlose, symmetrische (3x3)-Matrix, welche aus mindestens fünf experimentell ermittelten RDCs, deren internukleare Vektoren möglichst wenig kollinear sein sollten, charakterisiert werden kann. Die Methodik der Strukturaufklärung ausgehend von einem Alignment-Tensor  $\mathbf{A}$  wird nun folgend erläutert.

Mit Hilfe von Atomkoordinaten aus einem Strukturvorschlag (wir betrachten immer noch den Fall eines starren Moleküls mit konstanten Atomabständen) und der ermittelten RDCs ( $\text{RDC}_{\text{exp}}$ ) können nun die Matrix-Elemente des Alignment-Tensors  $\mathbf{A}$  mit Hilfe einer Singulärwertzerlegung (*singular-value-decomposition*, SVD) bestimmt werden (Abbildung 2.25). Zur ausführlichen Beschreibung der computergestützten Auswertung von RDCs sei auf Lit.<sup>[142]</sup> verwiesen. Die Bestimmung des Alignment-Tensors kann durch Programme wie PALES<sup>[143]</sup> Mspin<sup>[144]</sup> oder auch durch das Programm RDC@hotFCHT<sup>[145]</sup>, welches in dieser Arbeit verwendet wurde, erfolgen. Die Auswertung von lediglich fünf  $\text{RDC}_{\text{exp}}$  führt jedoch unabhängig vom Strukturvorschlag immer zu einer eindeutigen Bestimmung des Tensors. Um die Güte eines Strukturvorschlages bewerten zu können, müssen daher mindestens sechs  $\text{RDC}_{\text{exp}}$  zur Berechnung verwendet werden. Das somit überbestimmte Gleichungssystem wird mittels SVD gelöst. Gleichzeitig erhält man die aus dem Alignment-Tensor rückgerechneten theoretischen RDCs ( $\text{RDC}_{\text{theo}}$ ), die für das jeweils bestimmte Gleichungssystems die beste Lösung repräsentieren.

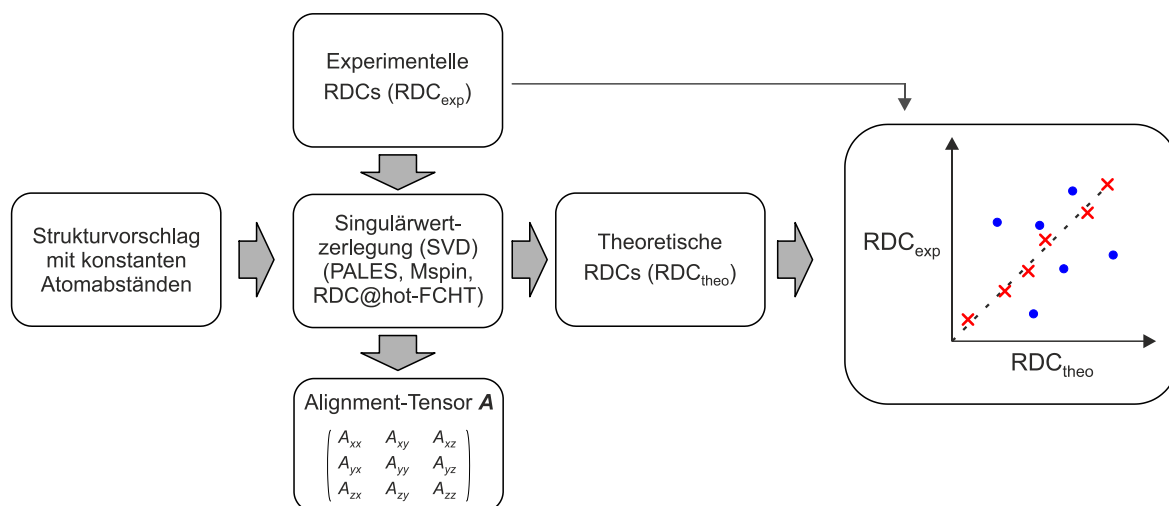


Abbildung 2.25: Vorgehen bei einer SVD-basierten Strukturanalyse. Modifiziert nach Lit.<sup>[146]</sup>

Je besser die  $\text{RDC}_{\text{exp}}$  mit den  $\text{RDC}_{\text{theo}}$  übereinstimmen, desto kompatibler ist der verwendete Strukturvorschlag. Diese Güte wird oft als Q-Faktor<sup>[147]</sup> (Gl. 12), die mittlere

Quadratische Abweichung (*root mean square deviation*, RMSD) (Gl. 13) oder auch die quadrierte Form des Pearson Korrelationskoeffizienten  $R^2$  (Gl. 14) wiedergegeben.

$$Q = \frac{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_i (D_{i,exp} - D_{i,theo})^2}}{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_i D_{i,exp}^2}} \quad (12)$$

$$RMSD_{RDC} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i (D_{i,exp} - D_{i,theo})^2} \text{ [Hz]} \quad (13)$$

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (D_{i,exp} - \overline{D_{exp}})(D_{i,theo} - \overline{D_{theo}})}{\sqrt{\sum_i^n (D_{i,exp} - \overline{D_{exp}})^2} \sqrt{\sum_i^n (D_{i,theo} - \overline{D_{theo}})^2}} \quad (14)$$

Wird ein chiraler, nicht racemischer Analyt in einer chiralen, nicht racemischen Umgebung (helikal-chirale Polyphenylacetylene) untersucht, so resultieren für jedes Enantiomer, aufgrund diastereomorpher Wechselwirkungen, unterschiedliche anisotrope Observablen. Somit liefert jedes Enantiomer auch einen unterschiedlichen Alignment-Tensor. Abbildung 2.26 (links) zeigt verschiedene Konstellationen der Analyt-Medium-Wechselwirkungen. Bei den diastereomorphen Kombinationen werden unterschiedliche Orientierungen induziert, was als „Enantiodifferenzierung“ bezeichnet wird. Bei einem spiegelbildlichen Vergleich werden, bedingt durch enantiomorphe Wechselwirkungen, identische anisotrope Observablen gemessen.

Der Grad der Enantiodifferenzierung kann durch einen Vergleich der jeweils ermittelten Alignment-Tensoren beider Analyt-Enantiomere durch den GCB-Wert (*generalized cosine  $\beta$* ) angegeben werden. Dieser Vergleich wird als heterochiraler Tensorvergleich bezeichnet. Zur Bestätigung der Reproduzierbarkeit wird aber auch oft der homochirale Tensorvergleich betrachtet, welcher möglichst identische Analyt-Orientierung bestätigen sollte (Abbildung 2.26, rechts).

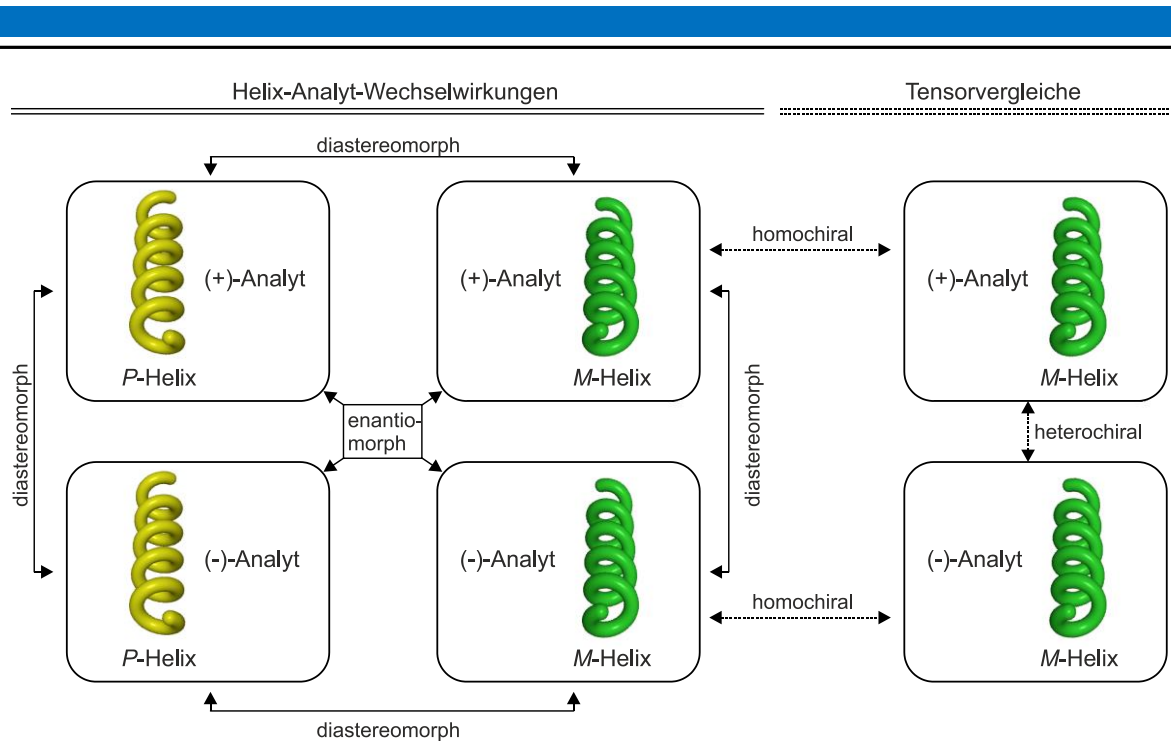


Abbildung 2.26: Schematische Darstellung von enantio- und diastereomorphen Wechselwirkungen zwischen chiralen Analyten und helikal-chiralen Mesogenen in einer LLC-Phase (links) und von homochiralen und heterochiralen Tensorvergleiche (rechts).

Der GCB-Wert stellt das normierte Skalarprodukt der jeweils verglichenen Tensoren dar und kann Werte zwischen Null und Eins annehmen (Gleichung 15).<sup>[141],[134f]</sup> Ein GCB-Wert von Null steht für die maximale Orthogonalität der Tensoren und damit für eine maximal verschiedene Orientierung. Ein Wert von Eins bestätigt die Kollinearität der Alignment-Tensoren und damit eine identische Orientierung.

$$\mathbf{GCB} = \cos\beta_{gen} = \frac{\langle \mathbf{A}^{(1)} | \mathbf{A}^{(2)} \rangle}{|\mathbf{A}^{(1)}| |\mathbf{A}^{(2)}|} \quad (15)$$

$$\text{mit: } \langle \mathbf{A}^{(1)} | \mathbf{A}^{(2)} \rangle = \sum_{ij} \mathbf{A}_{ij}^{(1)} \mathbf{A}_{ij}^{(2)} \quad \text{und: } |\mathbf{A}| = \sqrt{\langle \mathbf{A} | \mathbf{A} \rangle} = \sqrt{\sum_{ij} \mathbf{A}_{ij}^2}$$

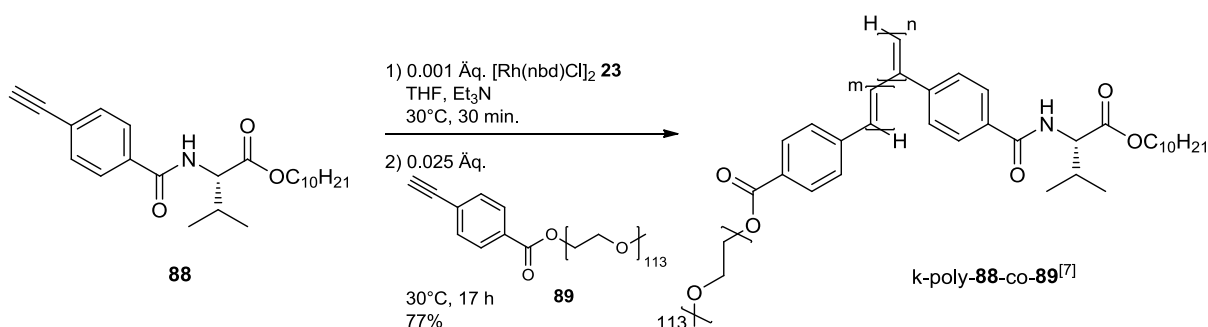
Der Fokus der vorliegenden Arbeit war nicht die NMR-basierten Strukturanalyse an sich, Untersuchungen zur Enantiodifferenzierung oder die Entwicklung neuer Alignmentmedien. Vielmehr sollten die ermittelten Tensoren anhand der oben gezeigten Methode dazu dienen, um die Polymerchargen-abhängigen Schwankungen in der Qualität der Analyt-Orientierung zu beurteilen. Warum die Notwendigkeit zu dieser Qualitätsanalyse bestand, wird im nächsten Kapitel erläutert.

## 2.3 Notwendigkeit zur Etablierung einer modifizierten Polymerisationsmethode

In diesem Kapitel werden die Schwächen der Rh/Et<sub>3</sub>N-initiierten (Komplex **24**) Polymerisationsmethode aufgezeigt. Anhand der zwei Hauptthemen dieser Arbeit, nämlich die Herstellung von amphiphilen Block-Co-Polymeren auf Polyphenylacetylen-Basis und die Herstellung von Polyphenylacetylenen und Anwendung als Orientierungsmedien in der NMR-basierten Strukturaufklärung, wird gezeigt dass eine Notwendigkeit zur Etablierung einer modifizierten, Rhodium-katalysierten Polymerisationsmethode besteht. Zur besseren Unterscheidung werden die Polymere aus der „klassischen“ Rh/Et<sub>3</sub>N-initiierte Polymerisation mit dem Präfix „k“ versehen. Die bereits literaturbekannten Polymere werden durch einen hochgestellten Verweis zu der entsprechenden Literaturquelle gekennzeichnet.

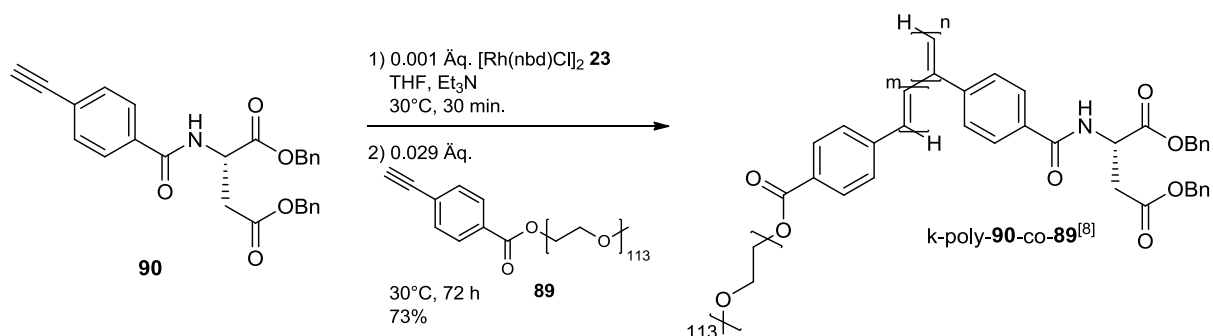
### 2.3.1 Herstellung von amphiphilen Block-Co-Polymeren mittels Rh/Et<sub>3</sub>N

Die ersten Versuche zur Darstellung von amphiphilen Block-Co-Polymeren auf Polyphenylacetylen-Basis mit Aminosäure funktionalisierten, hydrophoben Wiederholungseinheiten wurden im AK-REGGELIN im Jahr 2013 durchgeführt. Hier wurde in der Arbeit von E. KREITER<sup>[7]</sup> die Block-Co-Polymerisation von PA-Val-dec **88** mit PA-PEG-5000 **89** untersucht (Schema 2.19).

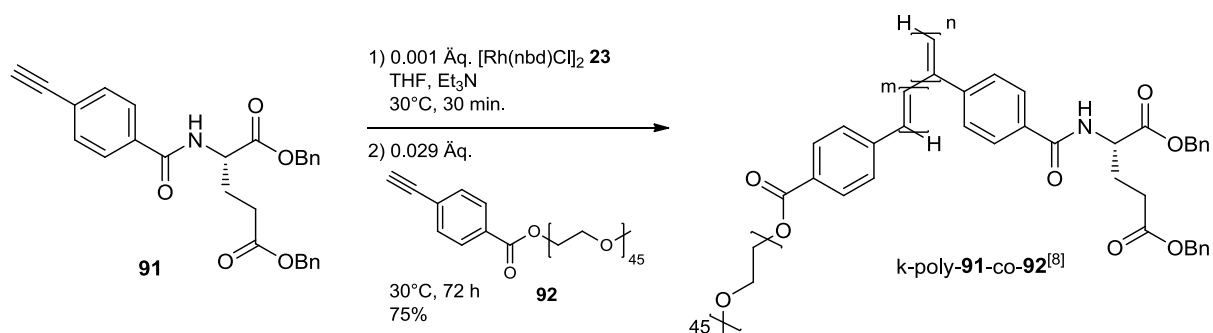


Schema 2.19: Erste Rh/Et<sub>3</sub>N-initiierte Synthese eines amphiphilen Block-Co-Polymers k-poly-**88**-co-**89**<sup>[7]</sup> ausgehend von PA-Val-dec **88** und PA-PEG-5000 **89** nach KREITER *et al.*<sup>[7]</sup>

Darüber hinaus ist die Bildung von Block-Co-Polymeren, bestehend aus PA-Asp-Bn<sub>2</sub> **90** bzw. PA-Glu-Bn<sub>2</sub> **91** und PA-PEG-5000 **89** bzw. PA-PEG-2000 **92** in der Arbeit von J. VON IRMER<sup>[8]</sup> beschrieben (Schema 2.20 und 2.21).



Schema 2.20: Erste Rh/ $\text{Et}_3\text{N}$ -initiierte Synthese eines amphiphilen Block-Co-Polymers  $\text{k-poly-90-co-89}^{[8]}$  ausgehend von PA-Asp- $\text{Bn}_2$  **90** und PA-PEG-5000 **89** nach IRMER *et al.*<sup>[8]</sup>



Schema 2.21: Erste Rh/ $\text{Et}_3\text{N}$ -initiierte Synthese eines amphiphilen Block-Co-Polymers  $\text{k-poly-91-co-92}^{[8]}$  ausgehend von PA-Glu- $\text{Bn}_2$  **91** und PA-PEG-2000 **92** nach IRMER *et al.*<sup>[8]</sup>

In beiden Arbeiten wurde der Katalysator  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  **23** in einem Lösungsmittelgemisch aus THF und  $\text{Et}_3\text{N}$  verwendet, welcher den Komplex Rh/ $\text{Et}_3\text{N}$  **24** bildet. Bei den Reaktionen wurden unterschiedliche Parameter wie Monomerkonzentrationen, Polymerisationsreihenfolge, Polymerisationsdauer oder Katalysator-Äquivalente variiert. In keinem der durchgeführten Experimente konnten jedoch das verwendete Monomer-Verhältnis mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen der resultierenden Block-Co-Polymere bestätigt werden. Der Erfolg der Synthesen wurde in erster Linie nur qualitativ anhand der Löslichkeit der Polymere in Methanol (das hydrophobe Homo-Polymer der Monomere **88**, **90** und **91** ist in Methanol jeweils nicht löslich) bewertet. Eine erfolgreiche Bildung von Partikeln, bestehend aus den Polymeren  $\text{k-poly-88-co-89}^{[7]}$  und  $\text{k-poly-90-co-89}^{[8]}$  in Wasser, bzw. einem Gemisch aus Wasser:THF, konnte zwar mittels dynamischer Lichtstreuung (*Dynamic Light Scattering*, DLS) bestätigt werden, die untersuchten Proben enthielten jedoch viel ungelösten Feststoff, was auf eine ungleichmäßige Verteilung der hydrophil-hydrophoben Anteile in den Block-Co-Polymeren hindeutet. Das Ergebnis der DLS-Messungen ist in Abbildung 2.27 gezeigt.

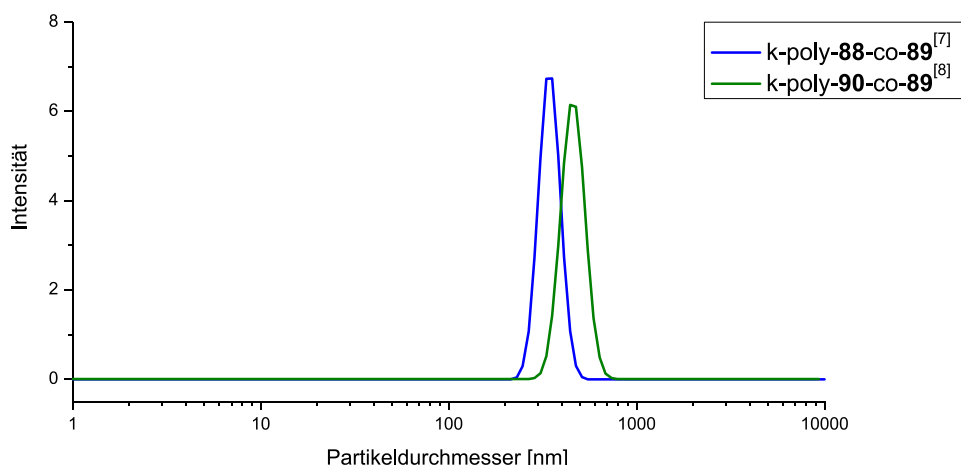


Abbildung 2.27: DLS-Untersuchung einer Probe des Block-Co-Polymeren k-poly-88-co-89<sup>[7]</sup> in Wasser und einer Probe des Block-Co-Polymeren k-poly-90-co-89<sup>[8]</sup> in einem Gemisch aus Wasser:THF (1:1 V/V).

Bei den gezeigten Ergebnissen sticht vor allem das Polymer k-poly-88-co-89<sup>[7]</sup> hervor, von welchem sogar die erfolgreiche Mizellenbildung in einem wässrigen Medium mittels TEM-Aufnahmen bestätigt werden konnte (Abbildung 2.28).

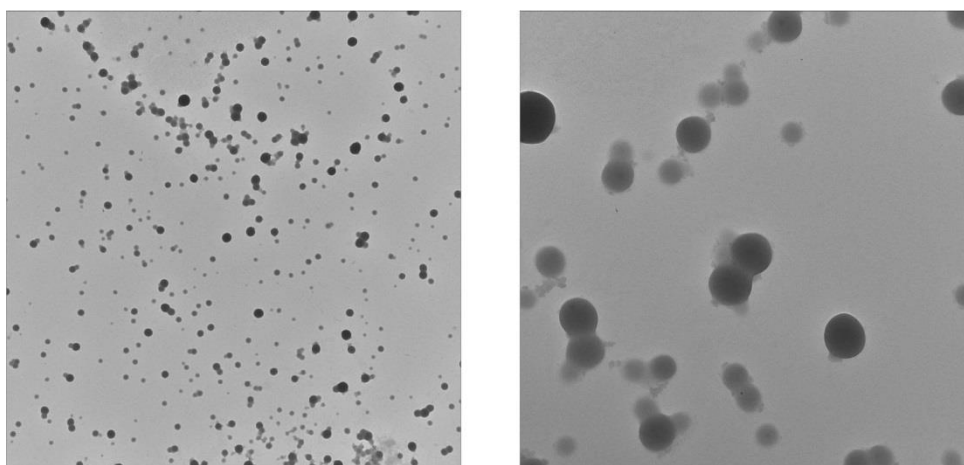


Abbildung 2.28: TEM-Aufnahmen einer Probe des Block-Co-Polymeren k-poly-88-co-89<sup>[7]</sup> in einem Gemisch aus Wasser:THF (7:3 V/V).<sup>[148]</sup>

Trotz all der überragenden Ergebnisse muss an dieser Stelle gesagt werden, dass die gezeigten DLS-Messungen und TEM-Aufnahmen von vielversprechendsten Polymerchargen stammen. In den beiden Bachelor-Arbeiten zeigte sich, dass die erfolgreiche Synthese der amphiphilen Block-Co-Polymeren möglich ist, die Qualität der erhaltenen Produkte jedoch sehr stark von der Durchmischung der reaktiven Polymerisationslösung mit der Lösung des zweiten Monomers abhängt. Eine schlechte Durchmischung führt nicht nur dazu, dass Polymere mit

großen PDIs erhalten werden, wie die GPC-Untersuchung des Polymers k-poly-**88**-co-**89**<sup>[7]</sup> in Abbildung 2.29 zeigt, sondern resultiert auch in einer schlechten Kontrolle über die Reaktionsführung, welche die Reproduzierbarkeit der Experimente erschwert bzw. nahezu unmöglich macht. Alle Versuche zur Reproduktion der Synthese des Block-Co-Polymers k-poly-**88**-co-**89**<sup>[7]</sup> scheiterten bislang.<sup>[149]</sup>

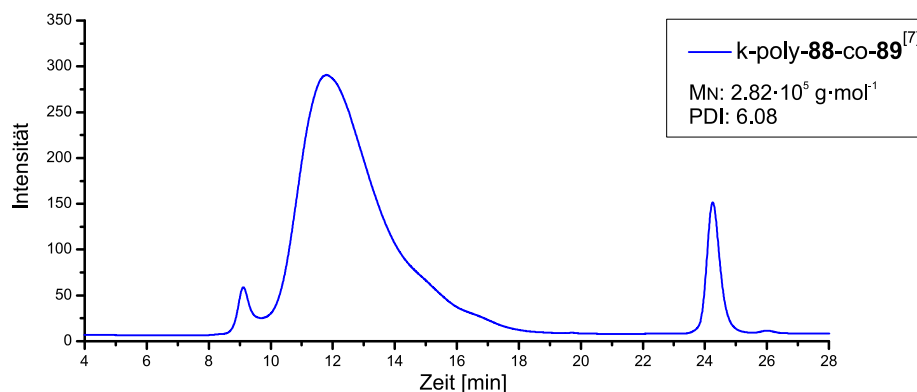


Abbildung 2.29: GPC-Untersuchung des amphiphilen Block-Co-Polymers k-poly-**88**-co-**89**<sup>[7]</sup>.

Bereits in der Literatur<sup>[9]</sup> wurde berichtet, dass bei der Bildung des Homopolymers k-poly-**88**<sup>[9]</sup> direkt nach der Katalysator-Zugabe eine sehr viskose, schwer durchmischbare Polymerlösung entsteht. In unveröffentlichten Experimenten konnte gezeigt werden, dass eine Verdünnung der ersten Monomerlösung und/oder eine Veränderung der Polymerisationstemperatur zwar zu einer besseren Mischbarkeit der Polymerisationslösungen führt, dadurch aber gleichzeitig die Dispersität der Homopolymere (mittels GPC ermittelt) deutlich vergrößert wird.<sup>[150]</sup> Da aus einem polydispersen Homopolymer nach der zweiten Monomerzugabe ein nicht einheitliches Block-Co-Polymer resultiert, kann damit keine kontrollierte Mizellenbildung, welche das Vorliegen von einheitlichen Block-Co-Polymeren mit möglichst identischen Polymergrößen erfordert, realisiert werden.

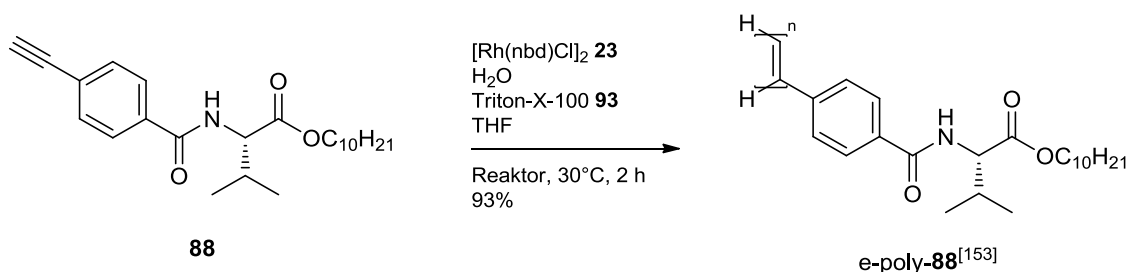
Aus den genannten Gründen musste eine alternative Methode zur kontrollierten Herstellung von PPA-basierten Block-Co-Polymeren etabliert werden. Eine attraktive Methode stellt in diesem Zusammenhang die von MASUDA *et al.*<sup>[151]</sup> vorgestellte (Rh-TPV **47**) Rh-Triphenylvinyl-initiierte Polymerisation von *para*-substituierten Phenylacetylenen dar, bei welcher Block-Co-Polymere mit PDIs zwischen 1.04 und 1.12 hergestellt werden konnten. In Anlehnung an diese Methode sind die Ergebnisse der kontrollierten Herstellung von amphiphilen Block-Co-Polymeren in Kapitel 4.2.3 des Ergebnisteils zu finden.

### 2.3.2 Herstellung von Polyphenylacetylenen zur Verwendung als Orientierungsmedien

#### PPA-Val-dec poly-**88**:

Mit der ersten Publikation über die erfolgreiche Anwendung Aminosäure-funktionalisierter Polyphenylacetylene als Enantiomeren-differenzierende Orientierungsmedien von REGGELIN *et al.*<sup>[9]</sup> war das Bestreben da, das Polymer PPA-Val-dec k-poly-**88**<sup>[11]</sup> einer großen Anwenderbreite zur NMR-basierten Strukturaufklärung zur Verfügung zu stellen. Unglücklicherweise liefert die „klassische“ Rh/Et<sub>3</sub>N Polymerisationsmethode oftmals nicht reproduzierbare Ergebnisse bezüglich der Orientierungseigenschaften von Testanalyten.<sup>[152]</sup> Eine Skalierung der Polymerisationsansätze mittels Rh/Et<sub>3</sub>N ist jedoch auf 2 Gramm Polymer limitiert, weil - wie im vorherigen Abschnitt beschrieben wurde – ein starker Viskositätsanstieg während der Polymerisation (Geleffekt) auftritt.

Da die Methode der Rh/Et<sub>3</sub>N-initiierten Polymerisation zur Skalierung der Polymerisationsansätze aus den genannten Gründen nicht in Frage kam, wurden Studien zu einer Emulsionspolymerisation von PA-Val-dec **88** durchgeführt.<sup>[153]</sup> Hierbei wurde ebenfalls der [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> **23** Katalysator verwendet und die Polymerisation in einem wässrigen System mithilfe von Sodiumdodecylsulfat **85** (SDS) oder Triton-X-100 **93** als Tensidzusatz und THF als CoEmulgator untersucht. Unter Variation diverser Parameter wie Tensid-Mengen, Monomerkonzentration, CoEmulgator-Zusatz etc. wurden die Bedingungen so optimiert, dass ein Polymer mit einer Ausbeute von bis zu 93% erhalten werden konnte (Schema 2.22). Das Präfix „e“ des Polymers e-poly-**88**<sup>[153]</sup> steht für die Herstellungsmethode (Emulsionspolymerisation) des Polymers.



Schema 2.22: Erfolgreichstes Experiment einer Emulsionspolymerisation von PA-Val-dec **88** zur Herstellung des Polymers e-poly-**88**<sup>[153]</sup>.

Das Ergebnis der GPC-Untersuchung von e-poly-**88**<sup>[153]</sup> ist in Abbildung 2.30 gezeigt. Wie auch das Polymer k-poly-**88**<sup>[11]</sup> aus der „klassischen“ Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalyse, weist es eine sehr



breite Molmassenverteilung auf, was auch hier auf eine schlechte Polymerisationskontrolle hindeutet.

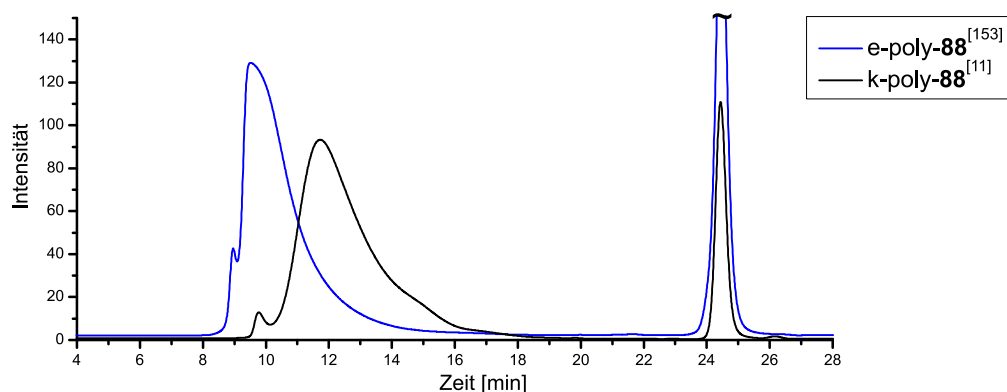


Abbildung 2.30: GPC-Analyse des Polymers e-poly-**88**<sup>[153]</sup> aus der [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> **23** katalysierten Emulsionspolymerisation im Vergleich zum „klassischen“ Polymer k-poly-**88**<sup>[11]</sup>. Grafik modifiziert nach Lit.<sup>[153]</sup> und Lit.<sup>[11]</sup>

Das Polymer e-poly-**88**<sup>[153]</sup> wurde auf das LLC-Phasenverhalten und die orientierenden Eigenschaften hin untersucht. Bei 18%igen (w/w) LLC-Phasen wurde eine vollständige Anisotropie festgestellt und dabei mittels CLIP-HSQC-Spektren die RDCs der Analyten (+) IPC **94** und (-) IPC *ent*-**94** ermittelt. Weiterhin wurde aus den ermittelten RDCs der jeweilige Alignment-Tensor bestimmt und mit den Alignment-Tensoren des Polymers k-poly-**88**<sup>[11]</sup> von ALEXIS KRUPP verglichen. Der Vergleich der Tensoren, welcher als GCB-Wert angegeben wird, ist in Abbildung 2.31 gezeigt.

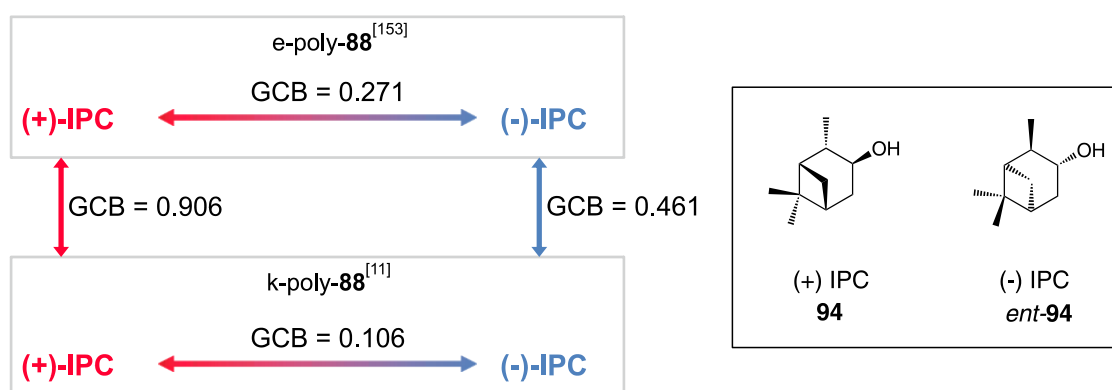


Abbildung 2.31: Tensorvergleich von (+) bzw. (-) IPC haltigen LLC-Phasen unter Angabe der jeweiligen GCB-Werte. Es wurden 18%ige (w/w) LLC Phasen des Polymers e-poly-**88**<sup>[153]</sup> und 19%ige (w/w) LLC-Phasen des Polymers k-poly-**88**<sup>[11]</sup> untersucht. Die LLC-Phasen des Polymers k-poly-**88**<sup>[11]</sup> beziehen sich auf das Polymer AK-259<sup>[11]</sup>. Grafik modifiziert nach Lit.<sup>[153]</sup>

Wie der homochirale Vergleich der Tensoren mit GCB-Werten von 0.906 und 0.461 zeigt, findet die Orientierung der jeweiligen Analyten auf eine deutlich verschiedene Art und Weise statt. Die Ursache der abweichenden Orientierungseigenschaften konnte hierbei nicht abschließend geklärt werden.

Ein weiterer Nachteil des Polymers e-poly-**88**<sup>[153]</sup> war das Äquilibrationsverhalten der LLC-Phasen im Magnetfeld. Durch Messung der zeitabhängigen Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals wurde festgestellt, dass selbst nach 15 Stunden keine Einstellung des Gleichgewichtes eintrat (Abbildung 2.32). Dies hat einen negativen Einfluss auf die Aussagestärke der ermittelten RDCs, denn die Uniformität einer LLC-Phase ist eine Grundvoraussetzung zur Ermittlung reproduzierbarer anisotroper NMR-Observablen.

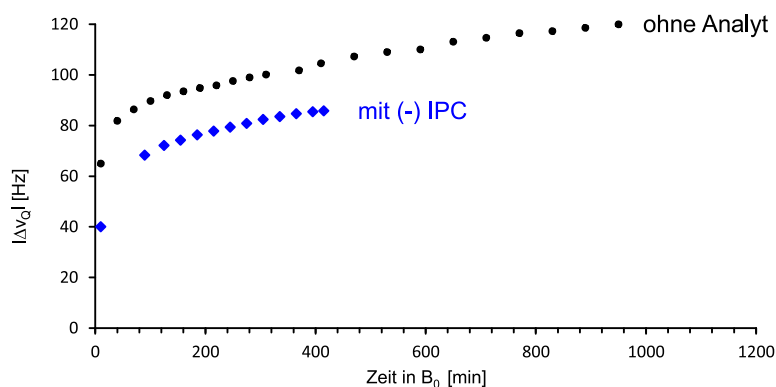
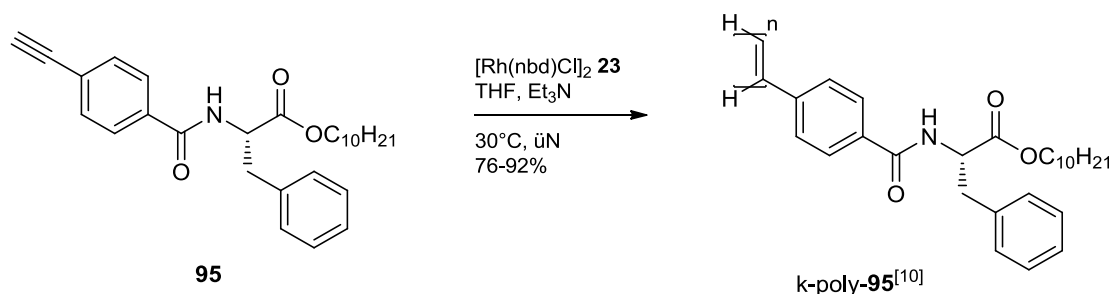


Abbildung 2.32: Zeitabhängige Messung der Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals  $\text{CDCl}_3$  von 20%igen (w/w) LLC-Phasen des Polymers e-poly-**88**<sup>[153]</sup> bei 300K. Modifiziert nach Lit.<sup>[153]</sup>

Die Methode der Emulsionspolymerisation hat sich nach der Entwicklung einer Versuchsdurchführung ohnehin als unpraktikabel zur Herstellung größerer Polymermengen erwiesen. Bei einem 10 Gramm Polymerisationsansatz müssten 1.6 L Wasser im Vakuum entfernt werden. Zusätzlich wird die Aufarbeitung durch das Vorhandensein von Tensiden und der damit einhergehenden Schaumbildung deutlich erschwert. Aus diesem Grund wurde nach alternativen Polymerisationsmethoden gesucht, welche zum einen die Herstellung von größeren Polymermengen erlauben und zum anderen Polymere mit chargenübergreifend konstanten Orientierungseigenschaften liefern. Hierfür liefern MASUDA *et al.*<sup>[154]</sup> eine alternative Polymerisationsmethode, welche unter Verwendung des bereits vorgestellten Rh-TPV-Katalysators **24** eine kontrollierte Polymerisation von *para*-substituierten Phenylacetylenen erlaubt. Unter Benutzung dieses Katalysators sind die Ergebnisse der Scale-up Polymerisationen in Abschnitt 4.5.1 zu finden.

### PPA-Phe-dec poly-**95**:

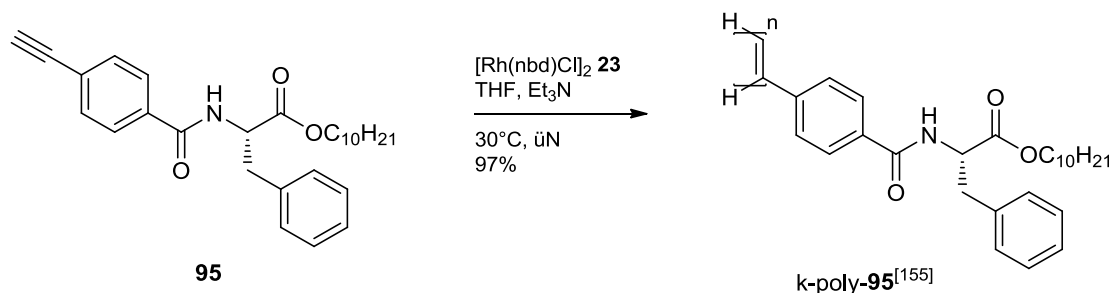
Im Jahr 2012 stellten REGGELIN *et al.*<sup>[10]</sup> das Polymer PPA-Phe-dec k-poly-**95**<sup>[10]</sup> als ein weiteres Enantiomeren-differenzierendes Orientierungsmedium vor, welches ebenfalls mittels Rh/Et<sub>3</sub>N **24** hergestellt wurde (Schema 2.23).



Schema 2.23: Vorgestellte Synthese des Polymers k-poly-**95**<sup>[10]</sup> nach REGGELIN *et al.*<sup>[10]</sup>

Die Besonderheit des Polymers k-poly-**95**<sup>[10]</sup> ist das temperaturabhängige Verhalten der LLC-Phase, wobei in einem Temperaturbereich von 250 K und 316 K drei unterschiedliche Domänen identifiziert werden konnten. Durch die Ermittlung der Alignment-Tensoren von IPC **94** in jeder der einzelnen Domäne konnte sogar bestätigt werden, dass im Interdomänenvergleich das Analyt-Molekül unterschiedlich orientiert wird. Dieser Befund machte das Polymer k-poly-**95**<sup>[10]</sup> in Hinblick auf eine modellfreie RDC-Analyse besonders attraktiv. In Abbildung 2.33 ist der Verlauf der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals einer 16%igen LLC-Phase des Polymers k-poly-**95**<sup>[10]</sup> zum Nachweis der drei verschiedenen Domänen gezeigt.

Schema 2.24 zeigt die Reproduktion der Polymerisation von PA-Phe-dec **95** nach Literatur<sup>[10]</sup>. Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung konnten hingegen nicht reproduziert werden. Hier wurden bei einer 16%igen (w/w) und 20%igen (w/w) LLC-Phase des Polymers k-poly-**95**<sup>[155]</sup> nur zwei Temperaturdomänen nachgewiesen (Abbildung 2.34, b).



Schema 2.24: Reproduktion der Rh/Et<sub>3</sub>N-initiierten Polymerisation von PA-Phe-dec **95** zum Polymer k-poly-**95**<sup>[155]</sup> nach Literatur<sup>[10]</sup>.

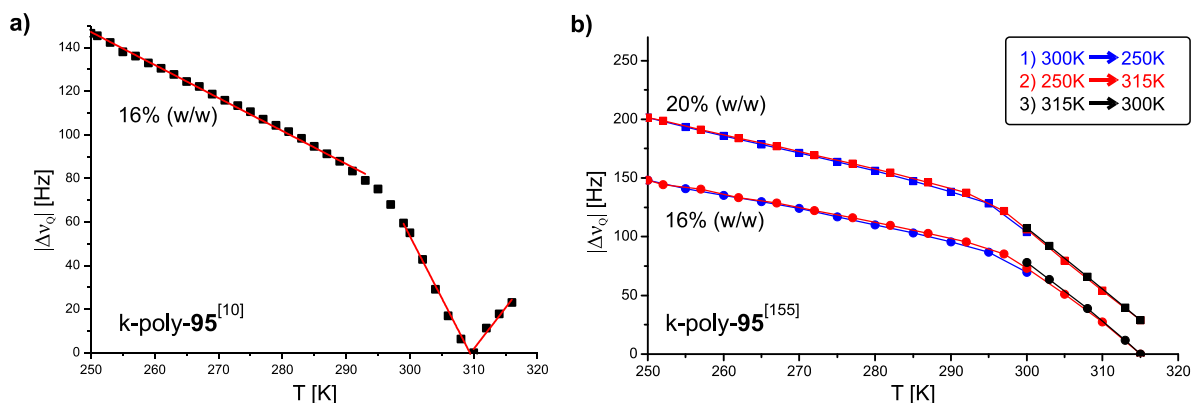


Abbildung 2.33: Temperaturabhängige Messungen der Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals  $\text{CDCl}_3$  einer a) 16%igen (w/w) LLC-Phase des Polymers  $\text{k-poly-95}^{[10]}$  und b) einer 16%igen (w/w) und 20%igen (w/w) LLC-Phase des Polymers  $\text{k-poly-95}^{[155]}$ . Abbildung a) Modifiziert nach Lit.<sup>[10]</sup>

Obwohl die GPC-Analysen von  $\text{k-poly-95}^{[10]}$  und  $\text{k-poly-95}^{[155]}$  in Hinblick auf die Polymergröße und die Molmassenverteilung ähnliche Ergebnisse liefern (siehe Anhang), konnte das unterschiedliche Verhalten der LLC-Phasen nicht gedeutet werden. Aus diesem Grund wurde das Monomer PA-Phe-dec **95** durch zwei weitere Personen<sup>[156],[157]</sup> gemäß Literatur<sup>[10]</sup> polymerisiert. Hier zeigte sich, dass die Polymercharge  $\text{k-poly-95}^{[156]}$  das temperaturabhängige Verhalten des Polymers  $\text{k-poly-95}^{[155]}$  und die Polymercharge  $\text{k-poly-95}^{[157]}$  das Verhalten des Polymers  $\text{k-poly-95}^{[10]}$  reproduzierte (Abbildung 2.35).

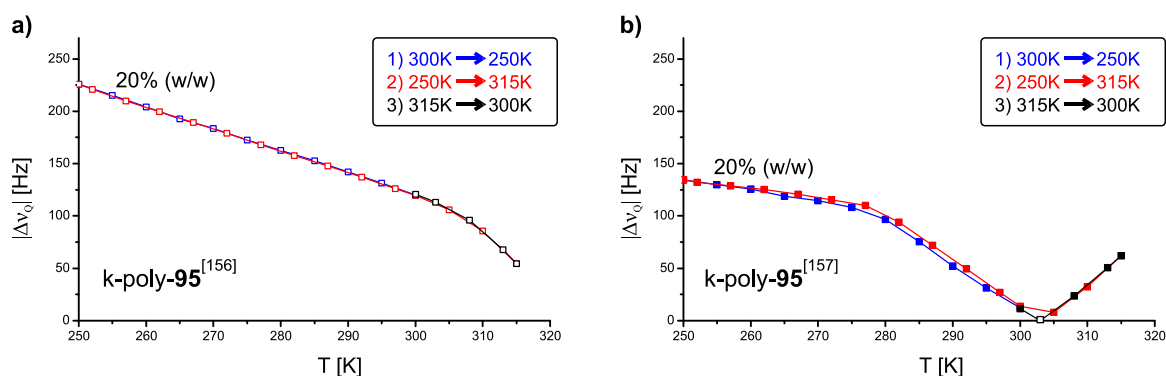


Abbildung 2.34: Temperaturabhängige Messungen der Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals  $\text{CDCl}_3$  einer a) 20%igen (w/w) LLC-Phase des Polymers  $\text{k-poly-95}^{[156]}$  und b) einer 20%igen (w/w) LLC-Phase des Polymers  $\text{k-poly-95}^{[157]}$ . Ausgefüllte Symbole stehen für ein vollständig anisotropes Signal, nicht ausgefüllte Symbole kennzeichnen einen isotropen Anteil bei der  $^2\text{H}$ -NMR-Messung.

Diese Ergebnisse bekräftigen erneut die Dringlichkeit zur Entwicklung einer kontrollierbaren und skalierbaren Polymerisationsmethode. In diesem Zusammenhang wurde das Monomer **95** ebenfalls mittels Rh-TPV **47** polymerisiert und analysiert. Die Ergebnisse hierzu sind im Abschnitt 4.5.4 zu finden.

### 3. Aufgabenstellung

Wie in Kapitel 2.3 dargestellt wurde ist die „klassische“  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2/\text{Et}_3\text{N}$  ( $\text{Rh}/\text{Et}_3\text{N}$ ) Polymerisation von substituierten Phenylacetylenen in der Reaktionskontrolle und in der Skalierbarkeit der Polymerisationsansätze stark beschränkt. Aus diesem Grund war das Ziel dieser Dissertation die Entwicklung einer kontrollierten, Vinyl-Rhodium-katalysierten ( $\text{Rh}$ -TPV) Polymerisation von Aminosäure-funktionalisierten Phenylacetylenen nach REGGELIN *et al.* Weiterhin sollten, basierend auf dieser  $\text{Rh}$ -TPV-initiierten Polymerisation, die in Abbildung 3.1 gezeigten Themenblöcke behandelt werden.

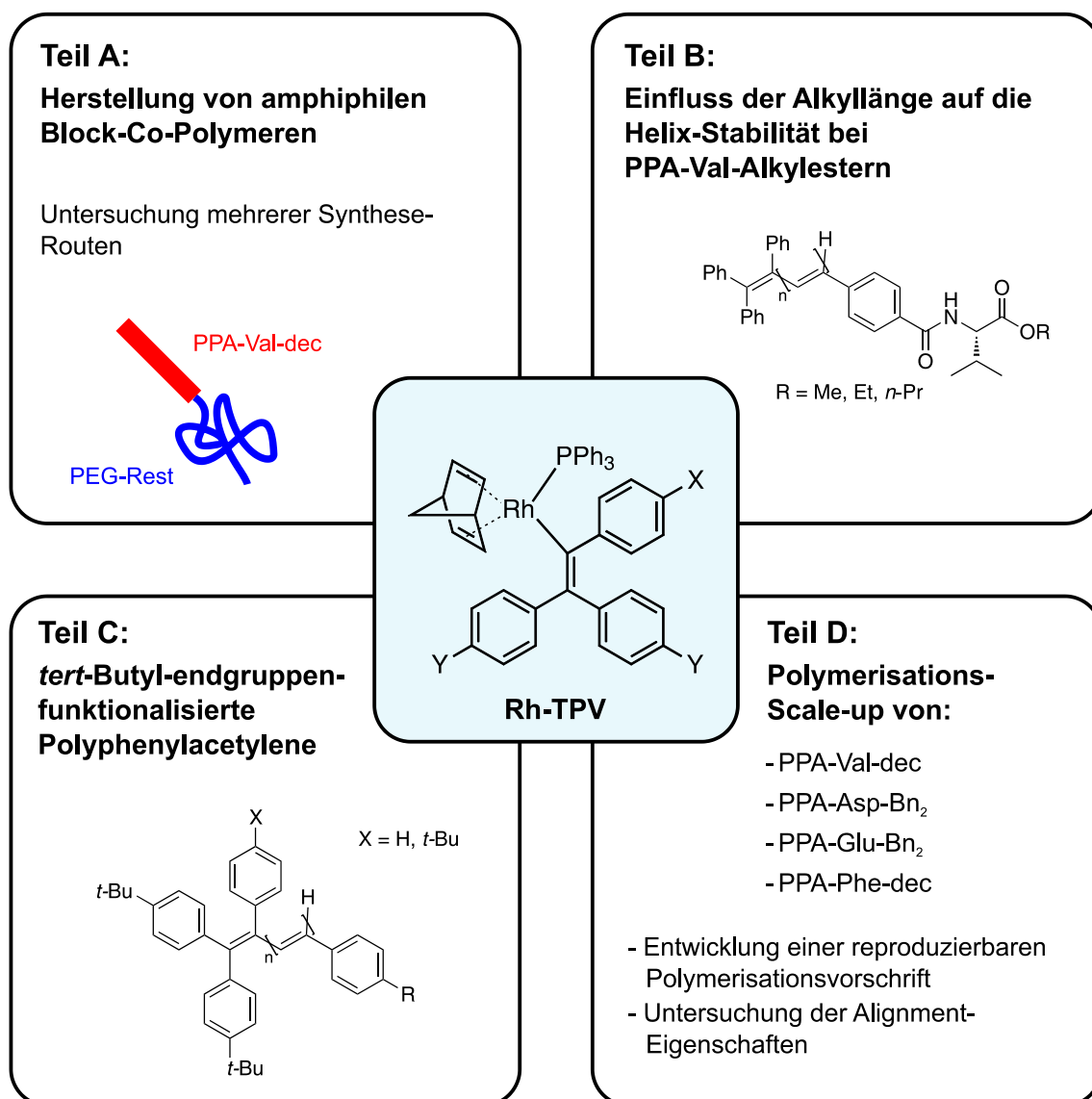


Abbildung 3.1: Fragestellung und Zielsetzung der vorliegenden Dissertation.

**Teil A:** Für eine Anwendung in asymmetrischer mizellarer Katalyse, sollten zur Synthese von amphiphilen Block-Co-Polymeren, bestehend aus einem hydrophoben PPA-Val-dec Block und einem hydrophilen PEG Block, drei Varianten überprüft werden:

- Synthese eines Silyl-geschützten, OH-funktionalisierten Vinyl-Rh-Komplexes, Polymerisation von PA-Val-dec **88**, Entschützung von Silyl und Bildung des hydrophilen Blocks durch eine ringöffnende Polymerisation.
- PEG-Funktionalisierung des TPV-Initiators, Bildung des PEG-Vinyl-Rh-Komplexes und anschließender Polymerisation von PA-Val-dec **88**.
- Polymerisation von PA-Val-dec **88** ausgehend von Rh-TPV und direkter Block-Co-Polymerisation von PA-PEG-2000 **92** durch den lebenden Charakter der Reaktion.

**Teil B:** Nach einer kontrollierten Polymerisation sollte der Einfluss der Länge des Alkylesters bei PPA-Val-Alkyl in Hinblick auf die Helix Stabilität (chiroptische Eigenschaften) und auf das LLC-Phasen Verhalten ( $c_{krit}$ ,  $\Delta v_Q$  f(T)) untersucht werden.

**Teil C:** Durch die Möglichkeit einer Initiator-Endgruppenfunktionalisierung von TPV wurden zwei Fragestellungen untersucht. Ist eine  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Bestimmung der mittleren Polymerlänge von Aminosäure-funktionalisierten PPAs möglich und kann die Endgruppe als Nachweis einer erfolgreichen Polymerisation von Polyradikalen dienen?

**Teil D:** Da die Rh-TPV-initiierte Polymerisation deutlich kontrollierter als die „klassische“ Rh/ $\text{Et}_3\text{N}$ -Katalyse verläuft, sollte eine mögliche Skalierbarkeit der Polymerisationsansätze untersucht werden. Hierbei sollten die Monomere aus Abbildung 3.2 mittels Rh-TPV polymerisiert werden. Weiterhin sollte die Reproduzierbarkeit der Polymerisation und vor allem die Reproduzierbarkeit hinsichtlich der orientierenden Eigenschaften dieser Polymere in der NMR-basierten Strukturaufklärung untersucht werden.

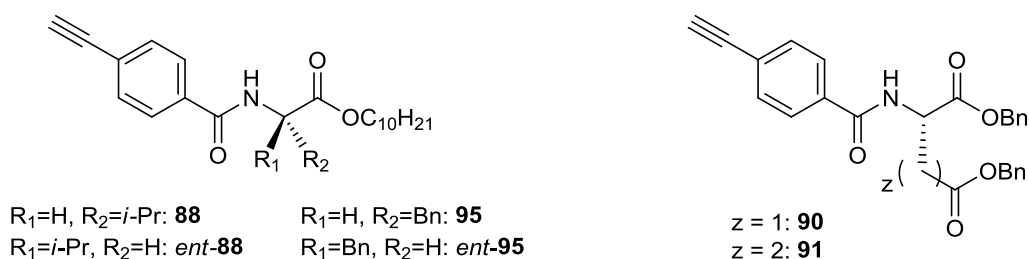


Abbildung 3.2: Phenylacetylene, welche in Rh-TPV-initiierten Scale-up-Reaktionen untersucht werden sollten. Bei den Strukturen handelt es sich um Monomere von etablierten Polymeren, welche als erfolgreiche Alignment-Medien im Arbeitskreis REGGELIN entwickelt wurden.

---

## 4. Ergebnisse

---

Der Ergebnisteil gliedert sich in fünf Abschnitte. Im ersten Abschnitt werden die Synthesen der Monomere und der funktionalisierten TPV-Initiatoren vorgestellt und es wird die Durchführung der angepassten Polymerisationsmethode mittels Rh-TPV präsentiert. Die restlichen Abschnitte beinhalten die vier Themenblöcke, welche im Rahmen der Aufgabenstellung (siehe Kapitel 3) formuliert wurden.

Da die Reproduzierbarkeit und der Vergleich zwischen den Chargen innerhalb einer Polymersorte einen ganz besonderen Stellenwert dieser Arbeit bilden, wird folgende Benennung am Beispiel von PPA-Val-dec poly-**88** verwendet: poly-**88**-. Dabei gibt # die Chargennummer an und kann anhand einer Tabelle des Kapitels 6.5 dem Laborjournal-Eintrag zugeordnet werden. Um die Polymere zwischen der „klassischen“ Rh/Et<sub>3</sub>N-Polymerisation und der Vinyl-Rh-Polymerisation, im Folgenden als Rh-TPV genannt, zu unterscheiden, wird bei klassisch-hergestellten Polymeren der Buchstabe „k“ der Bezeichnung vorangestellt z.B. k-poly-**88**-#.

Im späteren Verlauf dieser Arbeit werden die synthetisierten Polymere zur Herstellung von LLC-Phasen verwendet und auf ihre anisotropen Eigenschaften NMR-spektroskopisch untersucht. Zur eindeutigen Zuordnung einer jeden NMR-Probe wird neben der Polymerbezeichnung der Zusatz #Y\_ZZ% (w/w) angegeben. Dabei gibt Y die Nummer der NMR-Probe an und kann in Tabelle 6.6 dem NMR-Laborjournal zugeordnet werden. Zur schnelleren Identifikation der LLC-Phasenkonzentration gibt ZZ die Konzentration der LLC-Probe als Gewichtsanteil des eingesetzten Polymers zum Gesamtgewicht der LLC-Phase an.

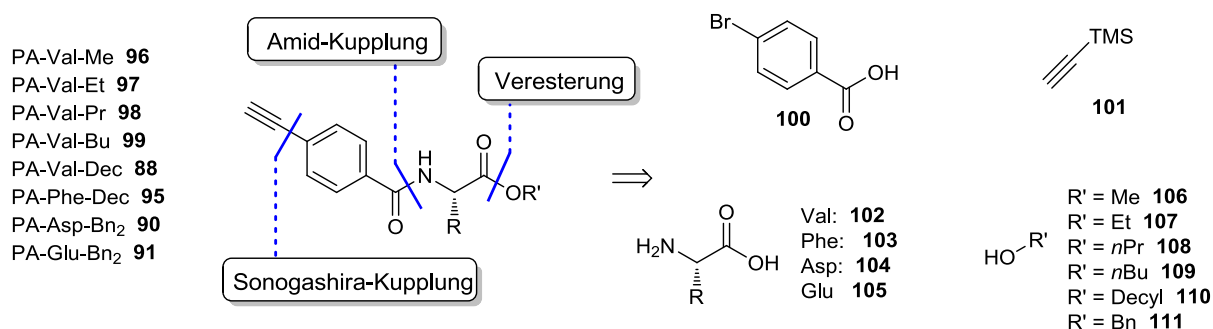
### 4.1 Synthesen

#### 4.1.1 Monomersynthesen

##### 4.1.1.1 Aminosäure-funktionalisierte Phenylacetylene

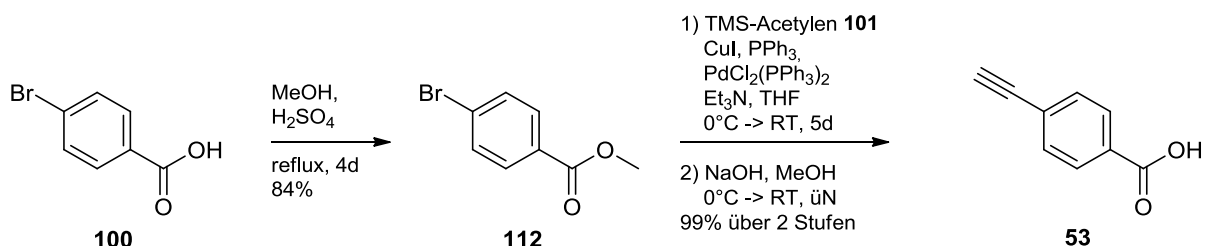
In der vorliegenden Arbeit wurden Valin-, Phenylalanin-, Asparaginsäure- und Glutaminsäure-funktionalisierte Monomere hergestellt. Retrosynthetisch lassen sich die Monomere jeweils auf die Bausteine *p*-Brombenzoesäure **100**, TMS-Acetylen **101**, die

jeweilige Aminosäure und den entsprechenden Alkohol zurückführen. Dabei werden die Monomere durch eine Veresterungs-, eine Sonogashira- und eine Amid-Kupplungsreaktion aufgebaut (Schema 4.1). Die Reihenfolge der Kupplungen hängt jedoch vom jeweiligen Monomer ab und wird anschließend diskutiert.



Schema 4.1: Retrosynthetische Analyse der Aminosäure-funktionalisierten Phenylacetylen-Monomere. Die Retrosynthese der Monomere *ent*-**88** und *ent*-**95** erfolgt analog zu **88** bzw. **95**.

Den Auftaktschritt in Syntheserichtung bildet die säurekatalysierte Veresterungsreaktion der *p*-Brombenzoesäure **100** mit Methanol **106**. Dieser Schritt ist auch in einem 200g-Maßstab durchführbar und liefert den Ester **112** als farblosen, kristallinen Feststoff mit 84% Ausbeute. Dieser Schritt ist für die anschließende Sonogashira Reaktion von Nöten, da im Vergleich zum Ester **112** die Reaktion mit der freien Säure **100** unter Verwendung der vierfachen Katalysator-Menge zu geringen Ausbeuten führt.<sup>[153]</sup> Ausgehend vom Ester **112** hingegen kann die *p*-Acetylen-benzoesäure **53** nahezu quantitativ über zwei Stufen dargestellt werden (Schema 4.2).



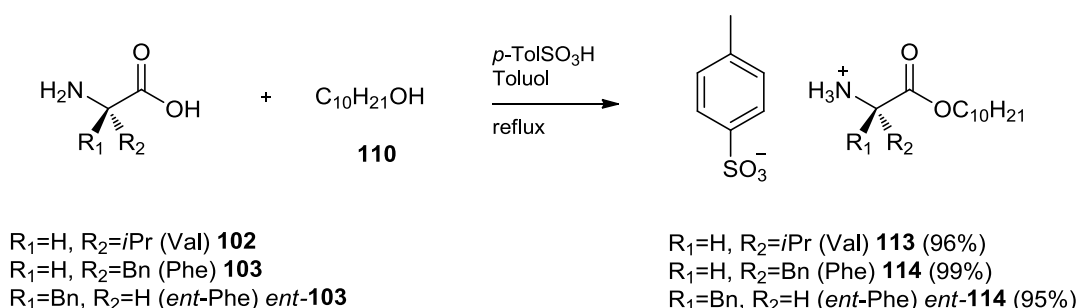
Schema 4.2: Synthese von *p*-Acetylenbenzoesäure **53** ausgehend von *p*-Brom-benzoesäure **100**.

Die anschließende Umsetzung zum jeweiligen Monomer verläuft nach zwei Routen, denn die Bildung der Aminosäureester (nach Route 1) aus L-Valin **102** und den Alkoholen Ethanol **107**, *n*-Propanol **108** und Butanol **109** konnten unter den gezeigten Bedingungen der Route 1 nicht hergestellt werden.



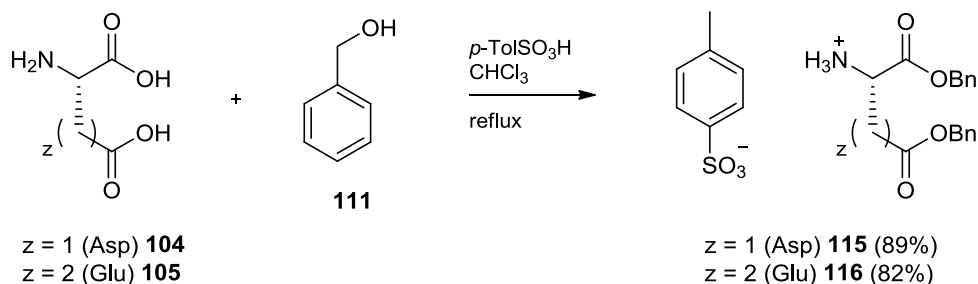
**Route 1:** Ausgehend von der jeweiligen Aminosäure wird zunächst der entsprechende Ester gebildet, welcher im zweiten Schritt mit der *p*-Acetylenbenzoesäure **53** unter Zuhilfenahme eines Kupplungsreagenzes zum entsprechenden Amid umgesetzt wird.

Im Falle der Decylester-Derivate wird die Veresterung von Valin **102** bzw. Phenylalanin **103** in Toluol am Wasserabscheider solange gerührt, bis kein Wasser mehr azeotrop abgeschieden wird. Die erhaltenen Tosylat-Salze **113**, **114** und *ent*-**114** werden dabei in sehr guten Ausbeuten und hohen Reinheiten dargestellt (Schema 4.3). Der Decylester *ent*-**113** ausgehend von D-Valin *ent*-**102** wurde in dieser Arbeit nicht hergestellt, da das Monomer PA-D-Val-dec *ent*-**88** von Markus Noll zur Verfügung gestellt wurde.<sup>[158]</sup>



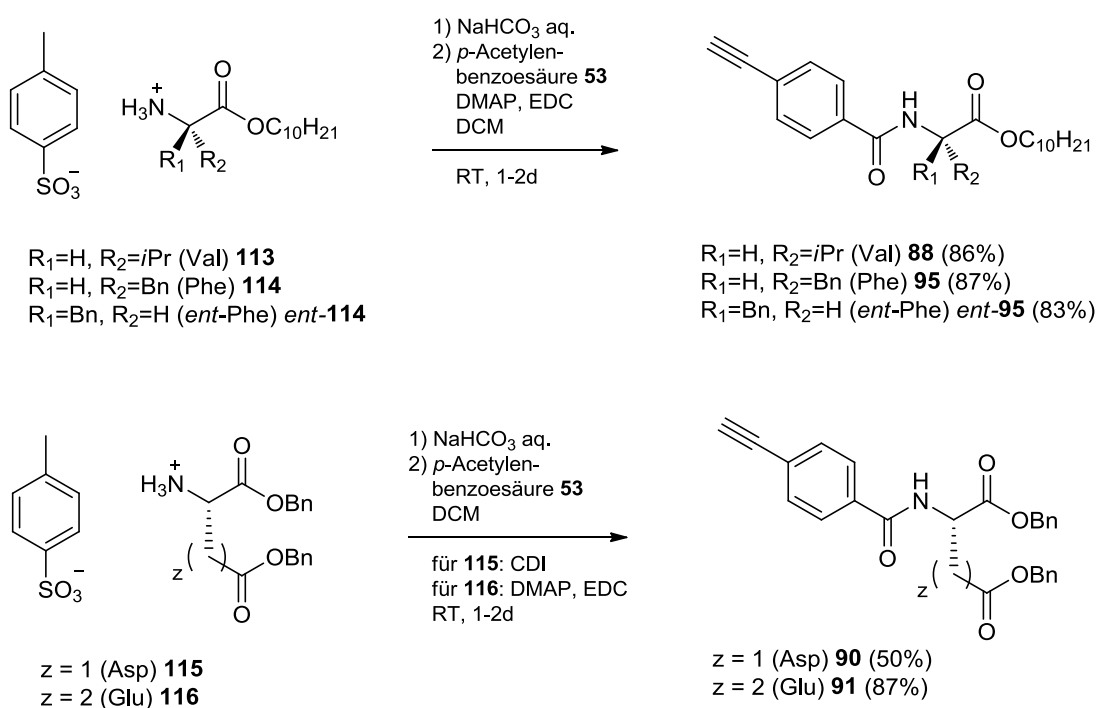
Schema 4.3: Synthese von Tosylat-Decylestern (**113**, **114**, *ent*-**114**) ausgehend von L-Valin **102**, L-Phenylalanin **103** und D-Phenylalanin *ent*-**103**.

Die Benzylester der Aminosäuren Asparaginsäure **104** und Glutaminsäure **105** werden hingegen am inversen Wasserabscheider in Chloroform hergestellt. In der Literatur<sup>[159]</sup> werden Ausbeuten von bis zu 98% beschrieben, jedoch wird hierbei Tetrachlormethan als Lösungsmittel verwendet. Durch die Substitution des Lösungsmittels zu Chloroform sinkt zwar die Ausbeute auf 80-90%, dennoch werden die Ester **115** und **116** in sehr hoher Reinheit dargestellt (Schema 4.4).



Schema 4.4: Synthese von Asparaginsäuredibenzylester **115** und Glutaminsäuredibenzylester **116** als Tosylat-Salze.

Die erhaltenen Ammonium-Salze werden durch eine basische Extraktion mit einer NaHCO<sub>3</sub>-Lösung in das freie Amin überführt und anschließend mit *p*-Acetylenbenzoesäure **53** zum jeweiligen Monomer umgesetzt. Bei den Monomeren **88**, **91**, **95** und *ent*-**95** wurde als Kupplungsreagenz EDC verwendet. Beim Asp-basierten Monomer **90** das Kupplungsreagenz CDI. Das Reagenz EDC liefert bei den gezeigten Reaktionen deutlich besseren Ausbeuten im Vergleich zu CDI. Zudem sind damit Produktmengen von bis zu 35 g (91 mmol, für PA-Val-dec **88**, größere Reaktionsansätze wurden nicht untersucht) möglich, was in Hinblick auf die Skalierbarkeit der Polymersynthesen eine sehr wichtige Rolle spielt. In Schema 4.5 sind die Amid-Kupplungen der vorher genannten Aminosäureester **113-116** dargestellt.

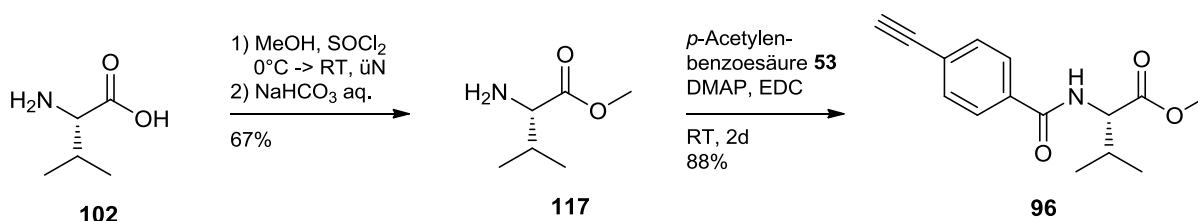


Schema 4.5: Synthese der Monomere PA-Val-dec **88**, PA-L-Phe **95**, PA-D-Phe *ent*-**95**, PA-Asp-Bn<sub>2</sub> **90** und PA-Glu-Bn<sub>2</sub> **91**.

Dieser Syntheseroute folgend, konnten die Monomere **88**, **90**, **91**, **95** und *ent*-**95** in sechs Stufen mit Gesamtausbeuten von 37% (**90**) bis 72% (**95**) hergestellt werden.

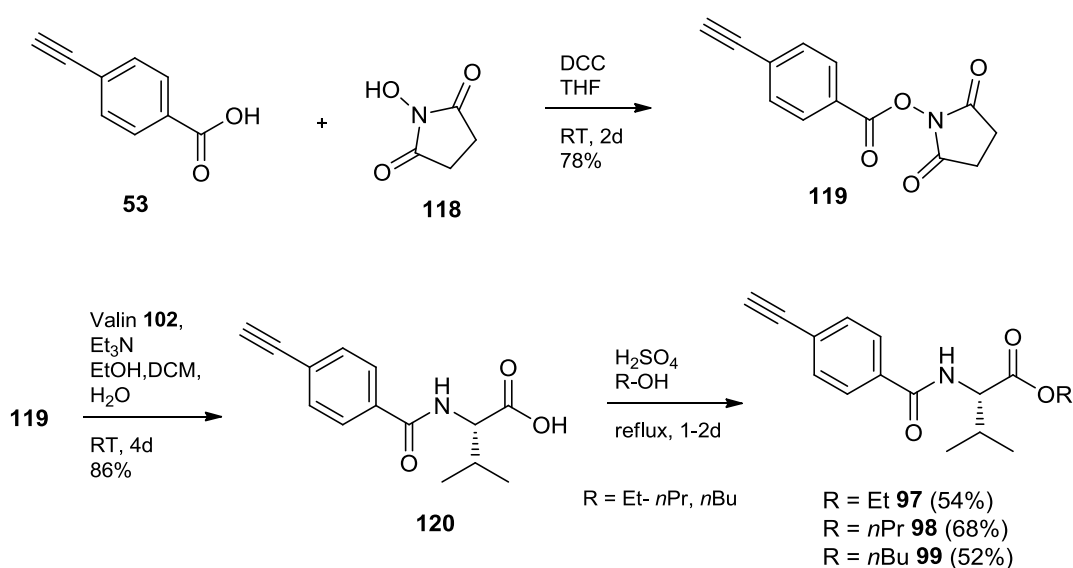
Bei der Darstellung des Monomers PA-Val-methyl **96** wurde ebenfalls mit der Veresterung der Aminosäure begonnen (Schema 4.6). In Anlehnung an die Literatur<sup>[160]</sup> wurde die Aminosäure in Methanol mit Thionylchlorid zum entsprechenden Ester-Hydrochlorid und nach der basischen Aufarbeitung zum freien Amin des L-Valin-Methylesters **117** umgesetzt. Der Drehwert von **117** beträgt  $[\alpha]_{589}^{20} = +41.2^\circ$  ( $c = 1.1$ , CHCl<sub>3</sub>). In Literatur<sup>[160]</sup> wird der Drehwert des Hydrochlorides von **117** mit  $[\alpha]_{589}^{20} = +24.2^\circ$  ( $c = 1.0$ , MeOH) angegeben. Es

kann somit angenommen werden, dass keine Racemisierung stattgefunden hat. Anschließend wurde der Ester **117** mit *p*-Acetylenbenzoesäure **53** und EDC zum Monomer **96** mit einer Ausbeute von 88% umgesetzt. Somit konnte das PA-Val-methyl Monomer **96** in sechs Stufen mit einer Gesamtausbeute von 49% dargestellt werden.



Schema 4.6: Darstellung des Monomers PA-Val-methyl **96** ausgehend von Valin **102**.

Route 2: Die analoge Umsetzung von Valin **102** aus Schema 4.6 mit Ethanol, *n*-Propanol und *n*-Butanol zum entsprechenden Ester scheiterte, da das Edukt immer quantitativ reisoliert wurde. Auch diverse Abwandlungen der Umsetzung von Valin **102** mit den Alkoholen in SOCl<sub>2</sub> misslangen. Aus diesem Grund wurde eine neue Route zur Darstellung von PA-Val-Et **97**, PA-Val-Pr **98** und PA-Val-Bu **99** verwendet (Schema 4.7). Hier wurde ausgehend von *p*-Acetylenbenzoesäure **53** und *N*-Hydroxysuccinimid **118** der Aktivester **119** hergestellt. Dieser Baustein hat den besonderen Vorteil, dass er lagerbeständig ist und in der Folgestufe durch eine präparativ sehr einfache Reaktion mit einer Aminosäure umgesetzt werden kann.



Schema 4.7: Herstellung der Monomere PA-Val-Et **97**, PA-Val-Pr **98** und PA-Val-Bu **99** ausgehend vom Aktivester **119**.

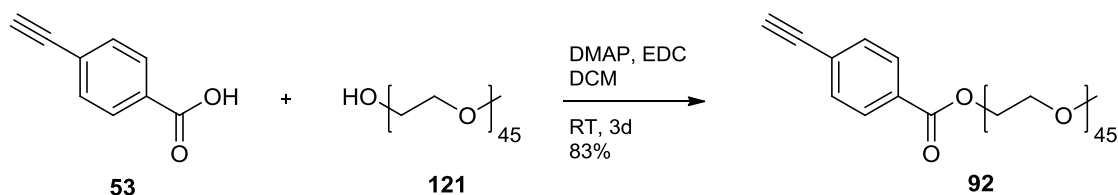
---

Durch die Reaktion des Aktivesters **119** mit L-Valin **102** entsteht das Aminosäurefunktionalisierte Phenylacetylen *N*-(*p*-Acetylenbenzoyl)-L-Valin **120** mit einer freien Carboxylgruppe, welches durch eine Variation des Alkohols zum gewünschten Monomer umgesetzt werden kann (Schema 4.7). Als erstes wurde unter milden Reaktionsbedingungen versucht, durch die Verwendung von EDC als Kupplungsreagenz, die Monomere **97-99** darzustellen. Dabei konnte lediglich das Monomer PA-Val-Et **97** mit einer Ausbeute von 11% hergestellt werden. Aus diesem Grund wurde die Säure **120** unter schwefelsauren Bedingungen, gelöst in dem jeweiligen Alkohol, unter Rückfluss zu den Monomeren **97-99** umgesetzt. Auf diese Weise konnten die Monomere PA-Val-Et **97**, PA-Val-Pr **98** und PA-Val-Bu **99** mit moderaten Ausbeuten dargestellt werden (Schema 4.7). Die Drehwerte betragen für **97**:  $[\alpha]_{589}^{20} = +57.2^{\circ}$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), für **98**:  $[\alpha]_{589}^{20} = +57.5^{\circ}$  ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) und für **99**:  $[\alpha]_{589}^{20} = +52.9^{\circ}$  ( $c = 1.1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ). Dieser Syntheseroute folgend, konnten die Monomere **97-99** in sechs Stufen mit Gesamtausbeuten von 30-39% dargestellt werden.

#### 4.1.1.2 Achirale Phenylacetylen-Monomere

Für die Herstellung amphiphiler Block-Co-Polymere wurde ein hydrophiles, PEG-funktionalisiertes Phenylacetylen verwendet. PEG-Ketten haben den Vorteil, dass diese in verschiedenen Längen kommerziell verfügbar, in der Regel kostengünstig sind und dabei enge Molekulargewichtsverteilungen besitzen. In der vorliegenden Arbeit wurde MeO-PEG-2000 **121** mit ~45 Wiederholungseinheiten verwendet. Dieses besitzt an einem Ende der Kette einen Methoxy-Rest als Schutzgruppe, wodurch nur ein Ende der Kette reaktiv ist. Dennoch sind Reaktionen mit MeO-PEG-Verbindungen in der Regel kritisch zu betrachten, da sich das nicht umgesetzte PEG bei der Aufarbeitung oft nicht mehr entfernen lässt. Hinzu kommt noch die Erschwernis, dass der Reaktionsumsatz von PEG durch Chromatographie nicht bzw. nur sehr schwer zu verfolgen ist. Bei einer Reaktion muss es demnach zu einem vollständigen Umsatz von MeO-PEG-Verbindungen kommen.

In Schema 4.8 ist eine erfolgreiche Synthese des PEG-Monomers **92** gezeigt. Dabei wird *p*-Acetylenbenzoesäure **53** in einem großen Überschuss mit EDC aktiviert und unter milden Bedingungen mit trockenem MeO-PEG-2000 **121** umgesetzt.



Schema 4.8: Synthese des MeO-PEG-2000-funktionalisierten Phenylacetyls **92** mit ~45 Wiederholungseinheiten.

Mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie kann über das Verhältnis der aromatischen Protonen und der Methoxy-Protonen eine Aussage über den Restgehalt von nicht umgesetzten PEG gemacht werden. Da jedoch eine leichte Verschiebung des Integrationsbereichs zu schwankenden Werten führt, ist auch hier keine 100%ige Aussage über die Reinheit möglich (Abbildung 4.1).

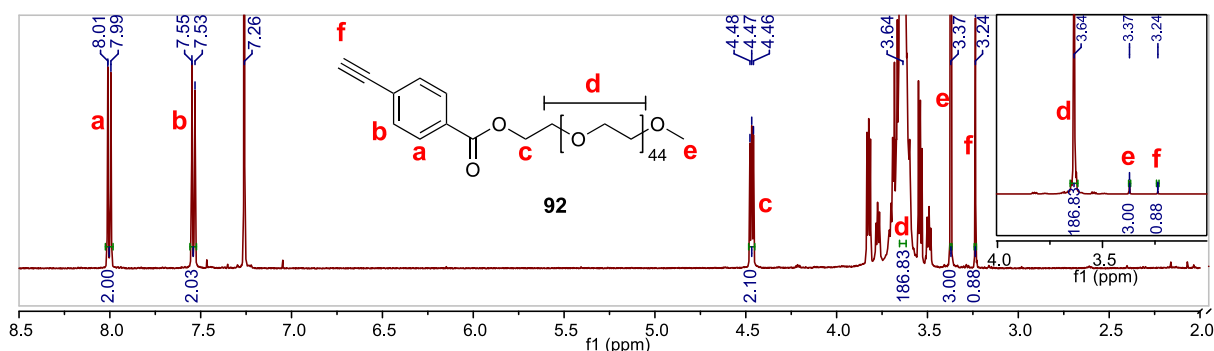
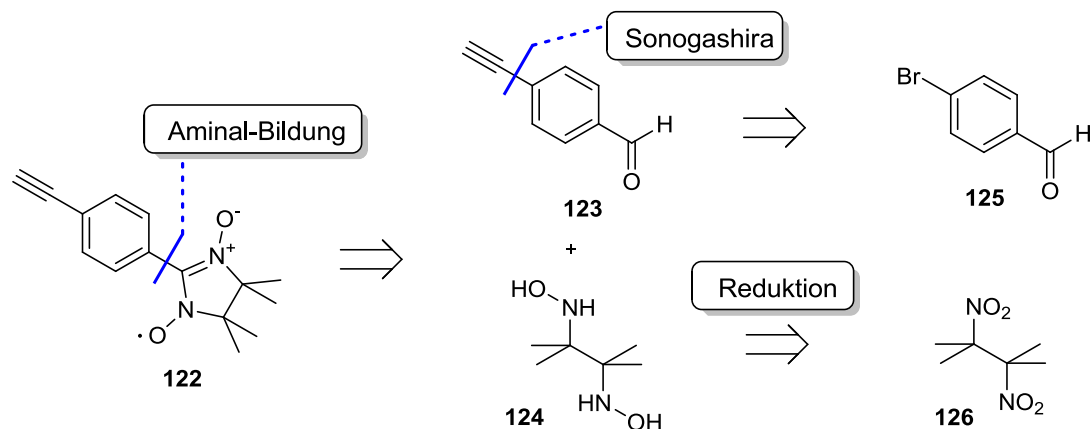


Abbildung 4.1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ) des PA-PEG-2000 Monomers **92** zur Bestätigung der erfolgreichen Synthese.

Dass das PEG jedoch gebunden sein muss, wird durch die Aufarbeitung, nämlich durch Fällung in  $\text{Et}_2\text{O}$  bestätigt. Darin ist das PEG sehr schlecht, die *p*-Acetylenbenzoesäure **53** jedoch sehr gut löslich.

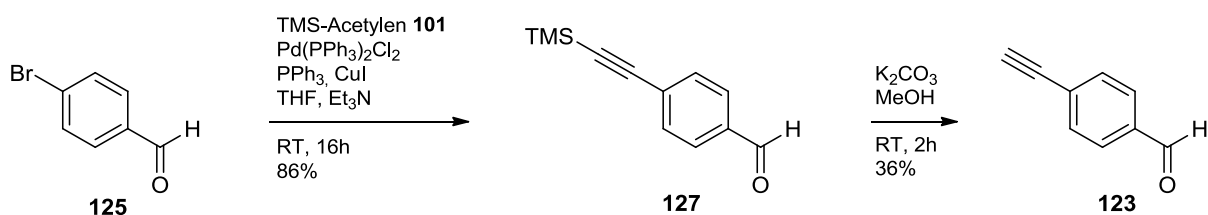
Bei dem zweiten, achiralen Phenylacetylen-Monomer **122** handelt es sich um ein stabiles Radikal (Schema 4.9). Dabei ist die Grundstruktur von **122** an das stabile Radikal TEMPO und an ein *para*-substituiertes Phenylacetylen angelehnt. Dieses Radikal lässt sich retrosynthetisch durch eine Aminoal-Bildung auf die Bausteine *p*-Acetylenbenzaldehyd **123** und ein Dihydroxyamin-Derivat **124** zurückführen. Dabei wird die Acetylenkomponente **123** durch eine Sonogashira-Reaktion ausgehend von *p*-Brombenzaldehyd **125** aufgebaut und die

Dihydroxyamin Komponente **124** wird durch eine selektive Reduktion von Dimethyldinitrobutan **126** erhalten.



Schema 4.9: Retrosynthetische Analyse des Phenylacetylen-Radikals **122**.

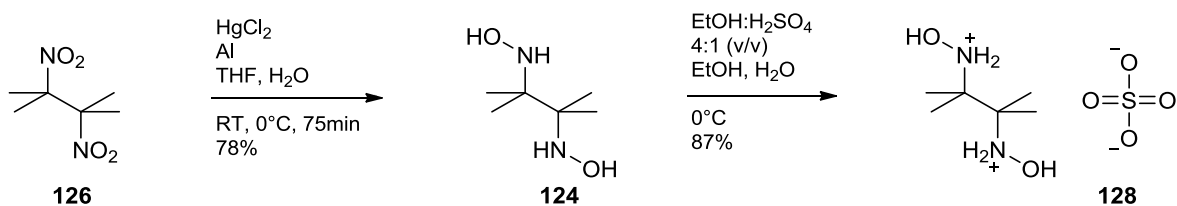
In Syntheserichtung wird ausgehend von *p*-Brombenzaldehyd **125** durch die Umsetzung mit TMS-Acetylen **101** und unter Palladium-Katalyse der TMS-geschützte Acetylenvorläufer **127** in guter Ausbeute erhalten. Die anschließende TMS-Abspaltung unter Carbonat/Methanol-Bedingungen verlief zwar vollständig, aufgrund von starker Nebenproduktbildung erwies sich die Aufarbeitung jedoch als problematisch. Aus diesem Grund wurde eine Ausbeute des Acetylens **123** von lediglich 36% erreicht (Schema 4.10).



Schema 4.10: Synthese von *p*-Acetylenbenzaldehyd **123** ausgehend vom Bromid **125**.

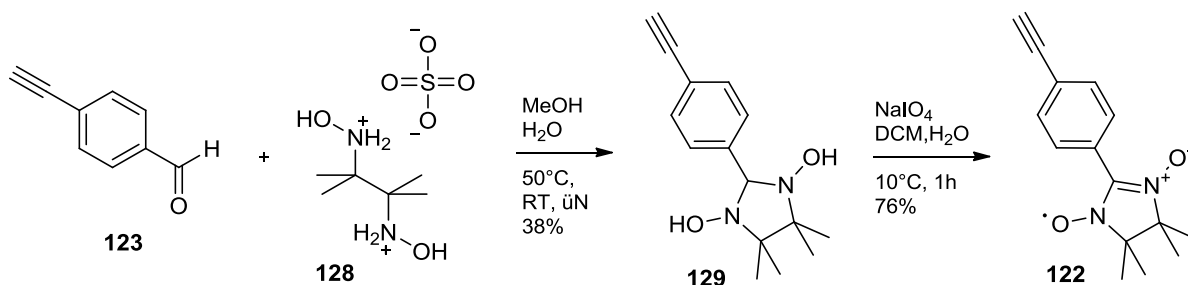
Der zweite Baustein der konvergenten Synthese wird ausgehend von der käuflichen Dinitroverbindung **126** gebildet. Dabei werden die Nitrogruppen durch Aluminium-/Aluminium-Amalgam selektiv zu Hydroxyamin-Gruppen reduziert und die Verbindung **124** mit einer Ausbeute von 78% dargestellt. Bei dieser Reaktion ist die Aktivierung des Aluminiums kritisch, sodass bei der Durchführung penibel auf die Versuchsbeschreibung in Abschnitt 6.3.2 geachtet werden sollte. Anschließend wird das Dihydroxyamin **124** in einer schwefelsauren, ethanolischen Lösung in das Sulfat **128** überführt (Schema 4.11). Durch den

Salzcharakter ist die Verbindung gut kristallisierbar, lagerbeständig und liefert höhere Ausbeuten bei der darauffolgenden Umsetzung zum Aminoal.



Schema 4.11: Synthese des Dihydroxyamin-Sulfat-Salzes **128**.

Im nächsten Schritt werden die beiden Bausteine **123** und **128** zusammengeführt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Aminoal **129** konnte anschließend durch Kristallisation als gelber, kristalliner Feststoff dargestellt werden. Im letzten Schritt der Synthese wird dieses mit Natriumperiodat zum Monomer-Radikal **122** oxidiert. Dabei bildet sich ein blauer Feststoff, welcher aus Benzol/ *n*-Hexan umkristallisiert und in Form von tiefblauen Kristallen erhalten wird. Leider kann diese Verbindung, bedingt durch den radikalischen Zustand, mittels NMR-Spektroskopie nicht charakterisiert werden.



Schema 4.12: Darstellung des radikalischen Phenylacetylen-Monomers **122**.

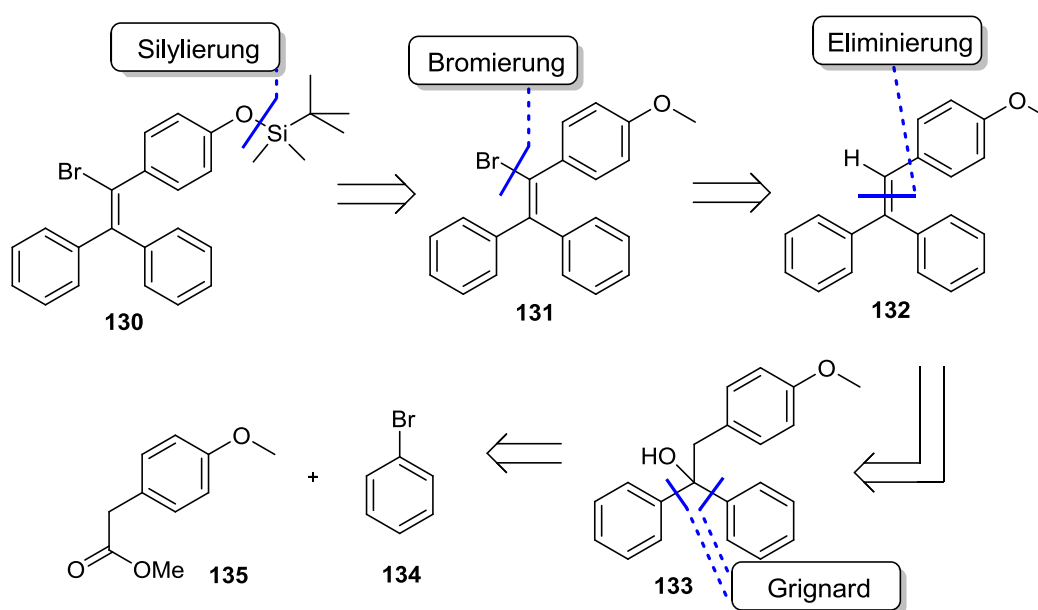
Das Monomer 2-(*p*-Phenylacetylen)-4,4,5,5-tetramethyl-imidazol-1-oxyl-3-oxid **122** wird somit ausgehend von *p*-Brombenzaldehyd **125** und Dimethyldinitrobutan **126** über sechs Stufen mit einer Gesamtausbeute von 6% erhalten.

### 4.1.2 Synthese von Triphenylvinyl-Derivaten

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Reihe an Triphenylvinyl-Derivaten hergestellt und für die Bildung von Rh-TPV-Komplexen verwendet. Nachfolgend werden die einzelnen Synthesen der funktionalisierten Triphenylvinyl-Verbindungen vorgestellt.

#### 4.1.2.1 TBS-O-funktionalisiertes Triphenylvinylbromid

Für die Synthese amphiphiler Block-Co-Polymere wurde ein TBS-geschütztes, Hydroxyl-funktionalisiertes Triphenylvinylbromid-Derivat **130** hergestellt (Schema 4.13). Dabei findet eine Silylierung der phenolischen Gruppe statt, welche zuvor durch eine Methoxyspaltung aus dem bromierten Vorläufer **131** erhalten wurde. Die Bromierung des Olefins **132** erfolgt selektiv an der Doppelbindung, wobei ein Additions-Eliminierungs-Mechanismus abläuft. Das Olefin **132** wird schließlich in einer zweistufigen Reaktion, bestehend aus einer Eliminierung des Alkohols **133** und einer GRIGNARD-Reaktion zwischen Brombenzol **134** und dem Ester **135** erhalten.

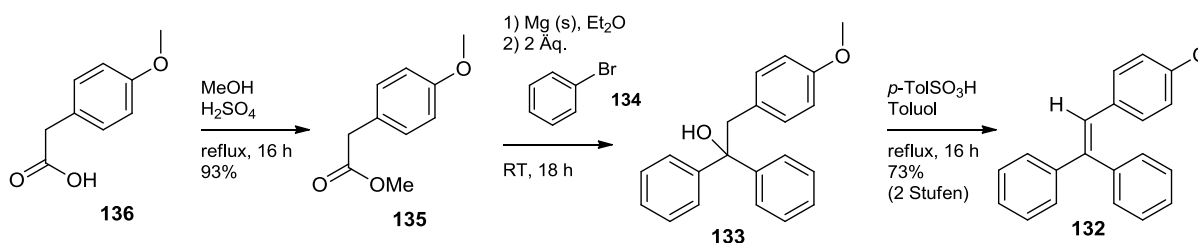


Schema 4.13: Retrosynthetische Analyse des TBS-O-funktionalisierten TPV-Initiators **130**.

In Syntheserichtung bildet den Auftaktschritt die säurekatalysierte Veresterungsreaktion der Säure **136** in Methanol, welche mit sehr guter Ausbeute zum Ester **135** führt (Schema 4.14). Dieser Ester **135** wird anschließend mit zwei Äquivalenten einer zuvor hergestellten

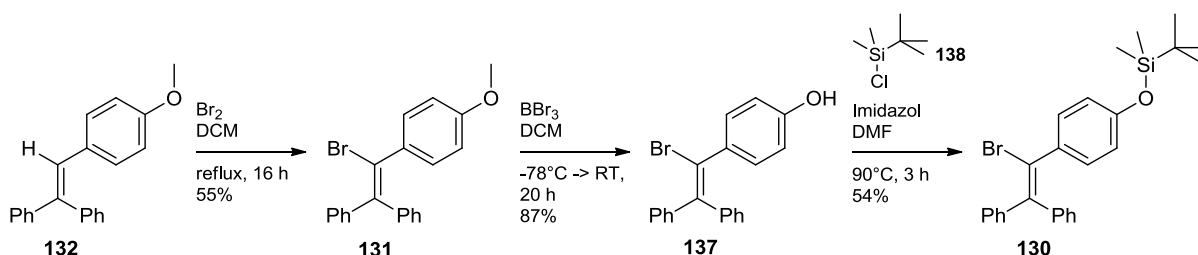


Phenyl-GRIGNARD-Lösung zum Alkohol **133** umgesetzt. Dieser tertiäre Alkohol ist so labil, dass er, eingesetzt als Rohprodukt, unter sauren Bedingungen und unter Rückfluss in Toluol zum Olefin **132** reagiert. Das Olefin **132** kann schließlich durch Kristallisation aufgereinigt und mit einer Ausbeute von 73% über zwei Stufen erhalten werden (Schema 4.14).



Schema 4.14: Herstellung des Methoxy-funktionalisierten TPV-Olefins **132** ausgehend von *p*-Methoxyphenyllessigsäure **136**.

In der anschließenden Reaktion wird das Olefin **132** mit elementarem Brom zum Vinylbromid **131** umgesetzt (Schema 4.15). Die Reaktion läuft dabei in zwei Stufen ab. Im ersten Schritt findet eine elektrophile Addition des Broms statt. Im zweiten Schritt, bedingt durch den Verlust des konjugierten Systems, findet eine Eliminierung von HBr statt, sodass erneut ein konjugiertes, aromatisches System ausgebildet wird. Dabei ist besonders auf einen vollständigen Umsatz zu achten, da eine Trennung des Edukts **132** vom Produkt **131**, aufgrund der fast identischen Polarität, durch Kristallisation oder Säulenchromatographie nahezu unmöglich ist. Anschließend wird die Methoxy-Gruppe in eine Silyl-Schutzgruppe überführt. Dazu wird das Methoxy-Vinylbromid **131** mit  $\text{BBr}_3$  behandelt und in 87%iger Ausbeute das Phenol-Derivat **137** erhalten. Schließlich wird die Hydroxyl-Gruppe mit TBS-Cl **138** umgesetzt und das geschützte TPV-Derivat **130** mit einer Ausbeute von 54% erhalten. In Anlehnung an die Literatur<sup>[161]</sup> wurde diese Schutzgruppe ausgewählt, da sie nach einer erfolgreichen Bildung des Polymers anschließend polymeranalog mittels  $n\text{Bu}_4\text{NF}$  (TBAF) vollständig und unter milden Bedingungen entfernt werden kann. Auf diese Weise wird der TBS-O-funktionalisierte Initiator **130** über sechs Stufen mit einer Gesamtausbeute von 17% hergestellt.

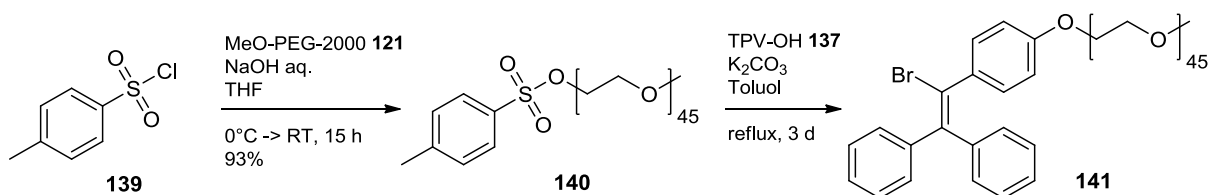


Schema 4.15: Darstellung des TBS-geschützten TPV-Initiators **130**.

#### 4.1.2.2 PEG-2000-funktionalisiertes Triphenylvinylbromid

Die Struktur des PEG-funktionalisierten TPV Initiators **141** ist bewusst mit einem einzigen PEG-Rest gewählt, da es notwendig ist im letzten Syntheseschritt die PEG-Verbindung **140** im Unterschuss zu verwenden um einen vollständigen Umsatz derer zu gewährleisten. Würde man einen zweifach Hydroxyl-funktionalisierten Initiator mit PEG umsetzen, so würde ein PEG-Unterschuss ( $< 2$  Äq.) keine vollständige PEG-Funktionalisierung des TPVs mit sich bringen. Bei einem Überschuss ( $> 2$  Äq.) hätte man Probleme mit der Abtrennung von ungebundenem PEG und da es sich um eine polymeranaloge Umsetzung handelt, ist ein vollständiger Umsatz bei genau 2 Äq. nahezu unrealistisch. Gleiches gilt natürlich für TPV-Initiatoren mit mehr als zwei Hydroxylresten.

Das MeO-PEG-2000 **121** wird unter basischen, wässrigen Bedingungen in Anlehnung an die Literatur<sup>[162]</sup> mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid **139** in sehr guter Ausbeute zum Tosyl-PEG **140** umgesetzt (Schema 4.16). Zur Reinheitskontrolle wird dabei in einem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum das Verhältnis der Methoxy-Protonen mit denen des Tosylatrestes verglichen (Abbildung 4.2, B). Die Durchführung des letzten Reaktionsschrittes ist an die Vorschrift von KIMURA *et al.*<sup>[163]</sup> angelehnt, in welcher die Knüpfung einer kürzeren PEG-Kette an Phenol durchgeführt wurde. Trotz sorgfältiger Reaktionsführung (reine Ausgangsverbindungen, azeotrop getrocknetes PEG, trockenes Carbonat/Toluol) konnte die erfolgreiche Bildung des PEG-Initiators **141** nicht sicher festgestellt werden. In Abbildung 4.2 sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Ausgangsstoffe und der gebildeten Substanz gezeigt.



Schema 4.16: Synthese des PEG-funktionalisierten Initiators **141** ausgehend von *p*-Toluolsulfonsäurechlorid **139** und MeO-PEG-2000 **121**.

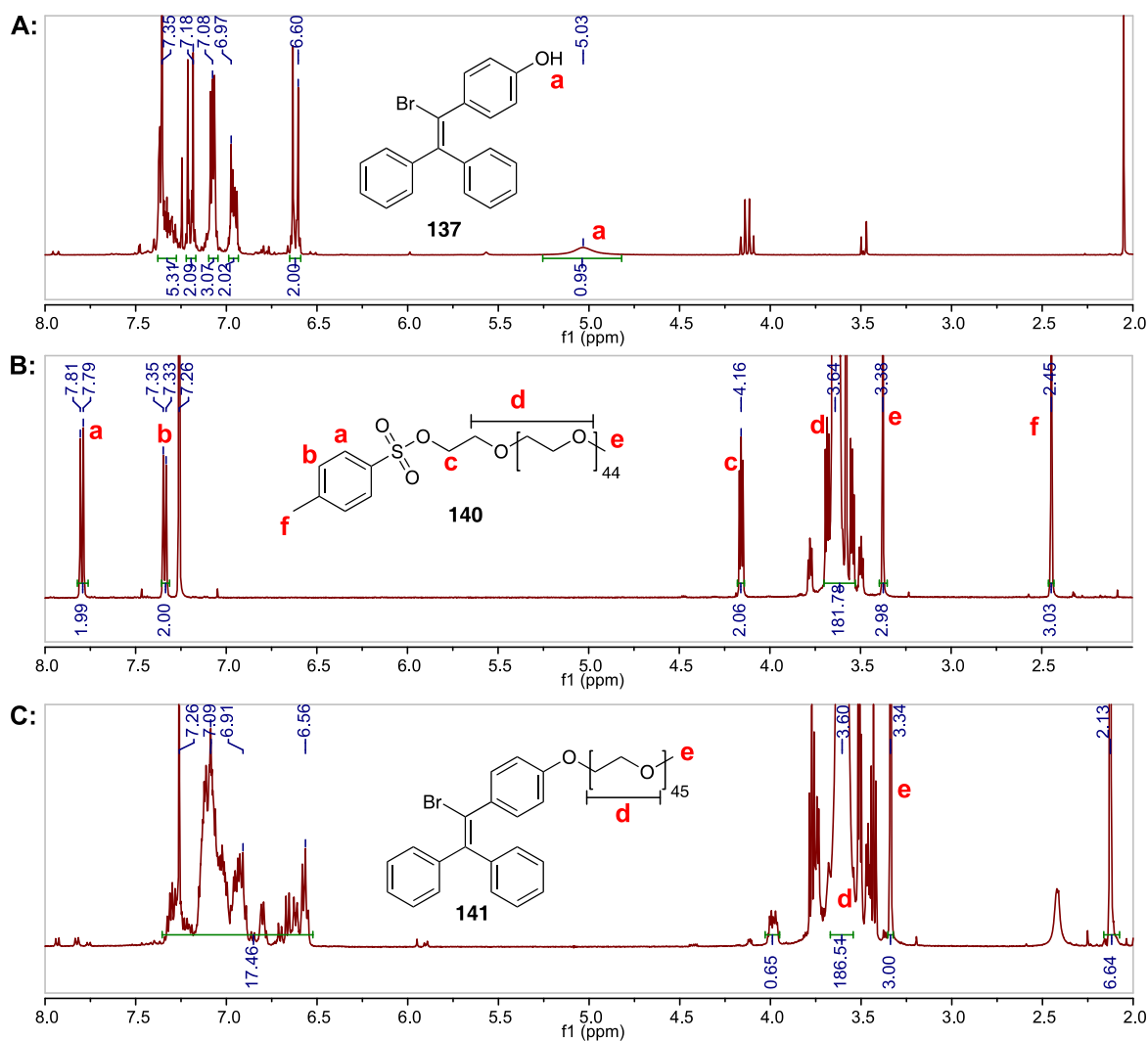


Abbildung 4.2: <sup>1</sup>H-NMR-Vergleichsspektren (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>). A: TPV-OH-Edukt **137**. B: Tosyl-PEG-2000 **140** als Edukt. C: Untersuchte Substanz aus der Umsetzung der oben genannten Verbindungen.

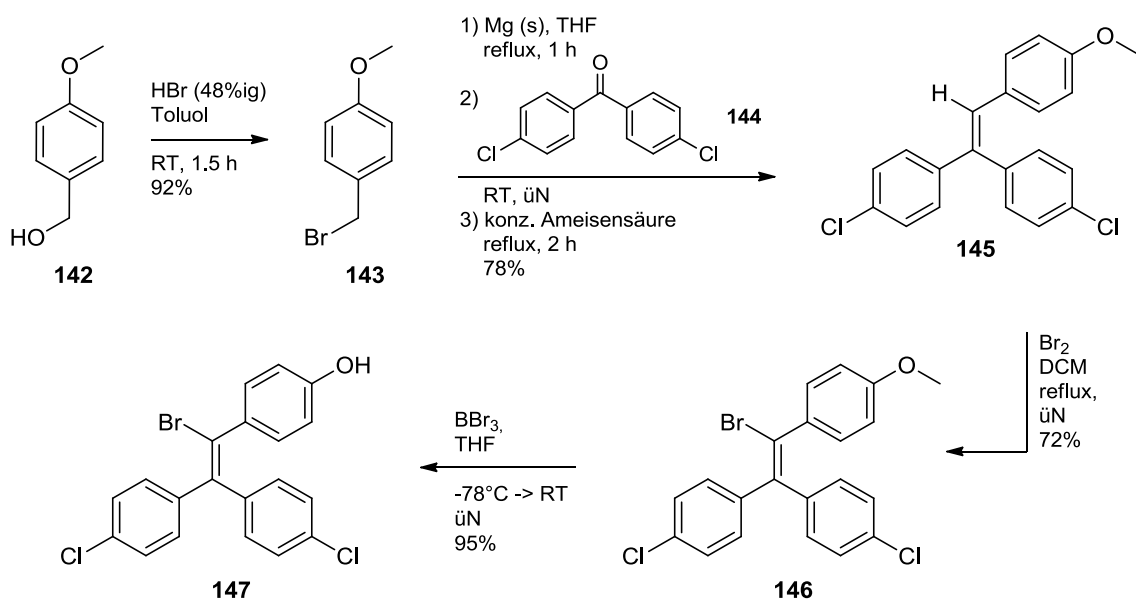
Ausgehend von Abbildung 4.2 kann ein vollständiger Umsatz der Hydroxylgruppe des Initiators **137** beobachtet werden, was durch das Verschwinden des breiten Singulets bei 5.03 ppm (Abbildung 4.2, C) gekennzeichnet ist. Allerdings stimmen die Verhältnisse zwischen den aromatischen Protonen des Initiators **141** mit den Protonen des MeO-Restes mit 17.46:3.0 nicht ganz überein (soll: 14:3). Obwohl die erhaltene Substanz aus der PEG-Funktionalisierung durch Fällung und Kristallisation aufgereinigt wurde, konnte durch die nicht mögliche Zuordnung der aromatischen Signale im <sup>1</sup>H-NMR (Abbildung 4.2 C) keine eindeutige Aussage über die Reinheit des Produktes **141** getroffen werden.

Da auch andere Versuche zur PEG-Funktionalisierung des Initiators **137**, einschließlich einer MITSUNOBU-Reaktion<sup>[164]</sup>, ein sehr ähnliches Ergebnis geliefert haben, wurde ein dreifach

*para*-substituierter TPV-OH-Initiator hergestellt, welcher eine einfachere Zuordnung der aromatischen Signale des TPV-Restes ermöglichen sollte.

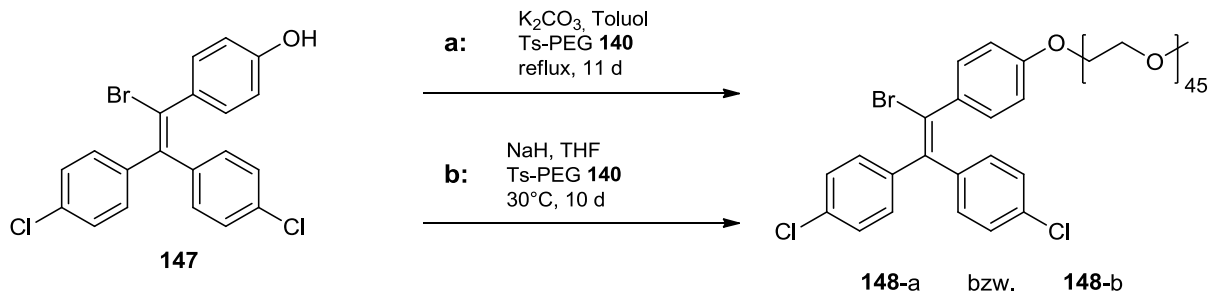
Die Verwendung von zwei Chlor-Substituenten hat folgende Gründe: Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden keine weiteren Protonensignale, im Vergleich zu Alkylsubstituenten, erzeugt. Die Reste der *para*-Position sind kompatibel mit weiteren Reaktionsschritten der Synthesestrategie (keine Nebenreaktionen). Die Ausgangsverbindung 4,4'-Dichlorbenzophenon **144** ist kommerziell günstig verfügbar.

Ausgehend von *p*-Methoxybenzylalkohol **142** wird in einer klassischen Substitutionsreaktion das Methoxybenzylbromid **143** in guter Ausbeute hergestellt (Schema 4.17). Dieses wird in einer Benzyl-GRIGNARD Reaktion mit Dichlorbenzophenon **144** zuerst zu einem tertiären Alkohol und anschließend durch eine Eliminierungsreaktion zum Olefin **145** umgesetzt. Die nächsten Schritte, eine Bromierung des Olefins zur Verbindung **146** und anschließende Methoxy Spaltung zum Phenol-Derivat **147**, verlaufen analog der bereits vorgestellten TPV-Br-Synthese **137** in jeweils guter Ausbeute.



Schema 4.17: Synthese des zweifach chlorierten TPV-OH-Initiators **147**.

Zur Herstellung des PEG-funktionalisierten TPV-Initiators wurden zwei unterschiedliche Reaktionsbedingungen untersucht. Diese umfassen zum einen die Verwendung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und zum anderen von Natriumhydrid als Base zur Erzeugung des Phenolates, welche mit Tosyl-PEG **140** weiterreagieren sollten.



Schema 4.18: Reaktionsbedingungen zur Herstellung des PEG-funktionalisierten Initiators **148-a** bzw. **148-b** ausgehend vom zweifach chlorierten TPV-OH-Initiator **147**.

Abbildung 4.3 zeigt die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des TPV-Eduktes **147** und der erhaltenen Produktgemische **148**-a und **148**-b.

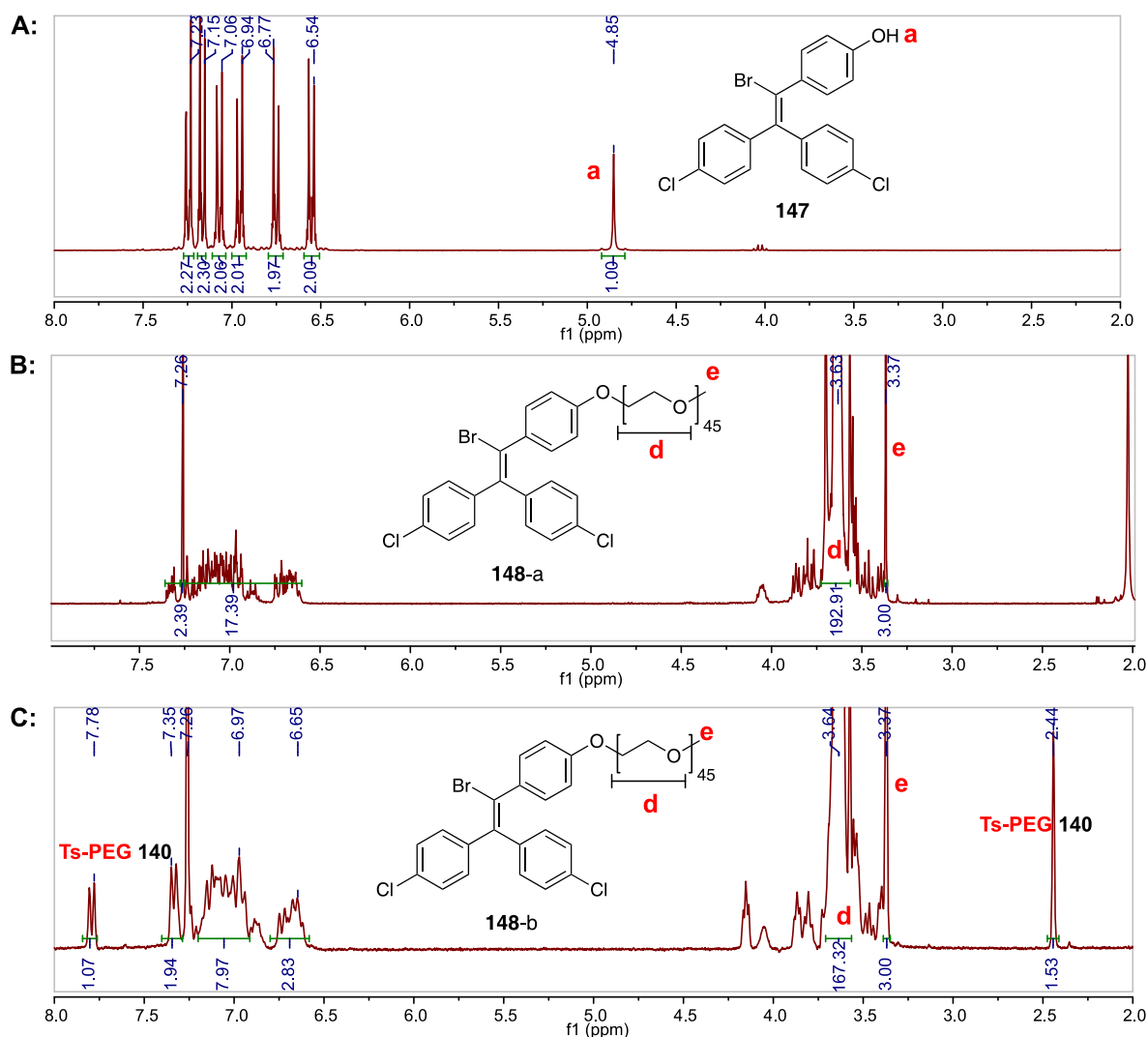


Abbildung 4.3: <sup>1</sup>H-NMR-Vergleichsspektren (300 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>). A: TPV-OH-Edukt **147**. B und C: Untersuchte Reaktionsgemische bei der Umsetzung der Verbindung **147** mit Ts-PEG **140** unter Verwendung von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und NaH.

---

Deutlich zu sehen sind die sechs Dubletts der dreifach *para*-substituierten Aromaten und die Hydroxyl-Gruppe des Initiators **147** (Bild A). In den unteren Spektren ist der vollständige Umsatz des Eduktes **147** durch das Verschwinden des Hydroxyl-Signals bei 4.85 ppm gekennzeichnet. Dennoch kann auch hier nicht genau gesagt werden, ob das PEG-funktionalisierte TPV-Br **148-a/b** gebildet wurde, da die aromatischen Signale in beiden Fällen nicht zugeordnet werden können. Darüber hinaus wurde unter Verwendung von Natriumhydrid das Ts-PEG **140** nur etwa zur Hälfte umgesetzt.

Aus den hier gezeigten Versuchen ist ersichtlich, dass keine Reaktionsbedingungen zur quantitativen Bildung und Isolierung der gewünschten PEG-funktionalisierten TPV-Br-Initiatoren **141** oder **148-a/b** ermittelt werden konnten. Und obwohl die Herangehensweise zur Herstellung eines amphiphilen Block-Co-Polymers ausgehend von einem PEG-funktionalisierten Initiator vom Prinzip her sehr attraktiv ist, werden keine Polymerisationsversuche mit den hier gezeigten PEG-TPV-Initiatoren vorgestellt.

#### 4.1.2.3 *t*Bu-funktionalisierte Triphenylvinylbromid-Verbindungen

Für die Thematik der Polymergrößenbestimmung (Polymer-Endgruppenanalyse) mittels NMR-Spektroskopie wurde in Anlehnung an die Arbeiten von MASUDA *et al.*<sup>[154]</sup> ein zweifach *t*Bu-funktionalisierter TPV-Initiator **157** hergestellt und die Initiierung einer Polymerisation anhand von unsubstituiertem Phenylacetylen **21** untersucht. Aufbauend auf diesen Arbeiten wurde zur besseren Integrierbarkeit der NMR-Signale auch ein dreifach *t*Bu-funktionalisierter TPV-Initiator **158** hergestellt und zur Polymerisation eingesetzt.

In Anlehnung an eine Patentvorschrift<sup>[165]</sup> wird ausgehend von der Säure **149** mittels Thionylchlorid das Säurechlorid gebildet, welches quantitativ in einer FRIEDEL-CRAFTS-ACYLIERUNG mit Aluminiumchlorid und *t*Bu-Benzol **150** zum bis-*t*Bu-Benzophenon **151** umgesetzt wird (Schema 4.19). Der erhaltene kristalline Feststoff wird anschließend als Elektrophil für die beiden Varianten der GRIGNARD-Reaktion eingesetzt. Für die Umsetzung mit dem Benzophenon-Derivat **151** wird im Falle des dreifach funktionalisierten Initiators **158** ausgehend von *t*Bu-Benzol **150** und Paraformaldehyd **154** unter HBr-sauren Bedingungen das funktionalisierte Benzylbromid **155** hergestellt und für die GRIGNARD-Reaktion verwendet. Im Falle des zweifach funktionalisierten Initiators **157** wird für die GRIGNARD-Reaktion Benzylbromid **152** verwendet. Beide Varianten erhalten als Zwischenstufe den tertiären Alkohol, welcher in beiden Fällen durch die Reaktion mit Ameisensäure und der

1)  $\text{SOCl}_2$   
 reflux, 24 h  
 2)  $\text{AlCl}_3$   
*t*Bu-Benzol **150**  
 $0^\circ\text{C} \rightarrow$  reflux, 3 h  
 57%

**149**

**151**

1)  $\text{Mg}$  (s)  
 THF  
 reflux, 1 h  
 RT,  $\bar{\text{u}}\text{N}$   
 2) konz.  
 Ameisensäure  
 reflux, 1 h  
 85%

**152**

1)  $\text{Mg}$  (s),  $\text{Et}_2\text{O}$   
 reflux, 1 h  
 RT,  $\bar{\text{u}}\text{N}$   
 2) konz.  
 Ameisensäure  
 reflux, 12 h  
 60%

**155**

**150**

**154**

HBr (33%ig)  
 AcOH  
 reflux, 48 h  
 41%

R = H **153**  
 R = *t*Bu **156**

R = H **157** (82%)  
 R = *t*Bu **158** (91%)

$\text{Br}_2$   
 DCM/ $\text{CHCl}_3$   
 reflux, 2 - 12 h

Im Abschnitt 4.4.1 wird die Methode der Polymergrößenbestimmung unter Verwendung der hier gezeigten Initiatoren **157** bzw. **158** vorgestellt.

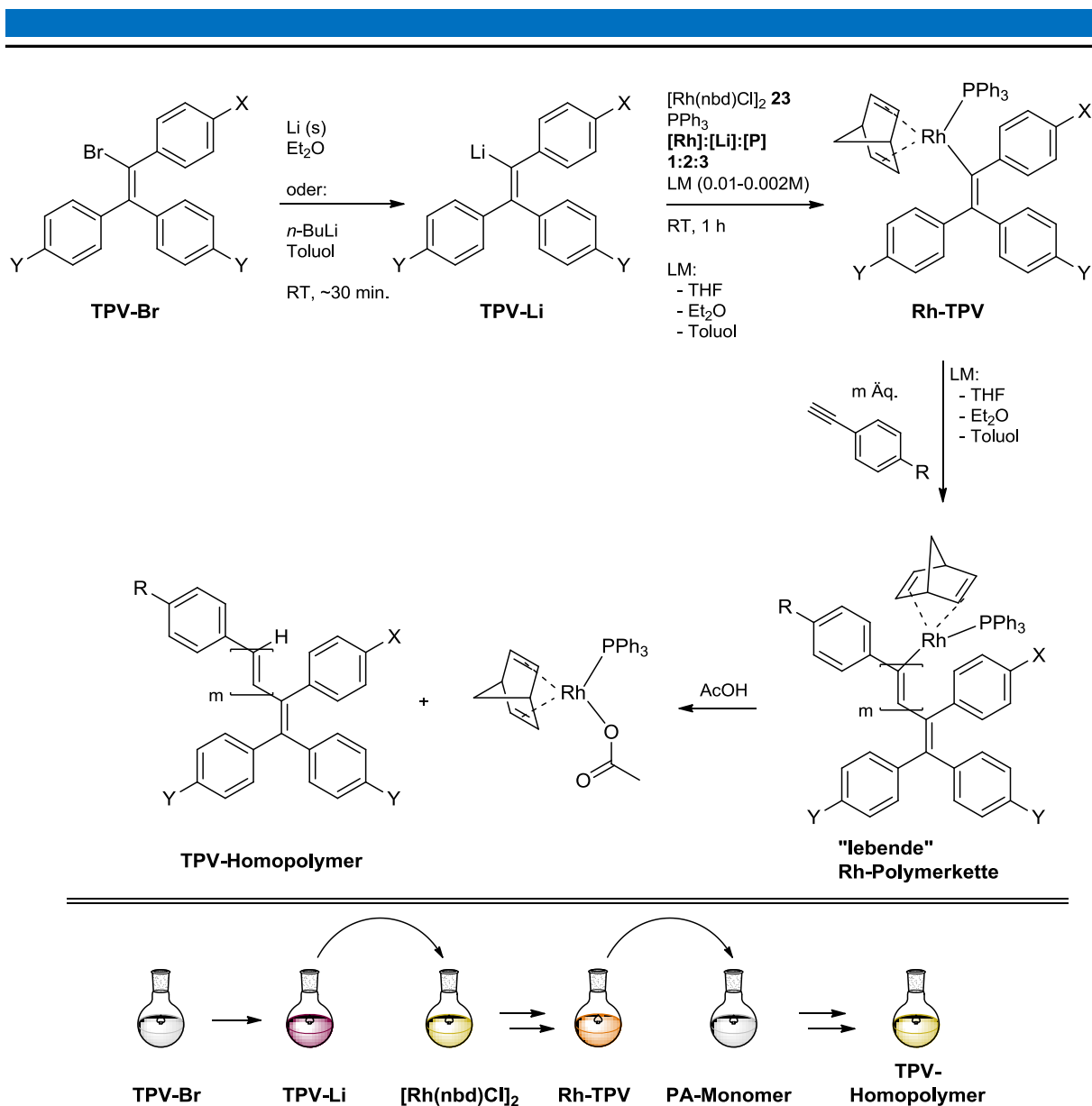
---

### 4.1.3 Rh-TPV-initiierten Polymerisation von Phenylacetylenen

Die Polymerisation von substituierten Phenylacetylenen unter Verwendung der Rh-TPV-Methode ist ein mehrstufiger Prozess, welcher in der vorliegenden Arbeit zur Polymerisation der in Abschnitt 4.1.1 gezeigten Monomere optimiert wurde. Da diese Methode im Arbeitskreis REGGELIN zum ersten Mal durchgeführt wurde und wahrscheinlich auch in späteren Arbeiten von großer Relevanz sein wird, ist in diesem Abschnitt der präparative Ablauf der einzelnen Reaktionsschritte einer Rh-TPV-initiierten Polymerisation beschrieben. Die genauen Reaktionsparameter werden in den jeweiligen Abschnitten des Ergebnisteils diskutiert.

In Schema 4.20 sind zum einen die Syntheseroute und zum anderen die präparative Reihenfolge der Syntheseschritte dargestellt. Als erstes wird ausgehend von einer Triphenylvinyl-Bromid (TPV-Br) Verbindung durch Lithiierung, entweder durch elementares Lithium oder durch *n*-BuLi, eine Stammlösung hergestellt. Dabei bildet sich eine Triphenylvinyl-Lithium (TPV-Li) Verbindung, welche durch einen Farbumschlag von farblos, über gelb und grün, bis hin zu tiefviolett die Vollständigkeit der Lithiierung anzeigt. Aus dieser Stammlösung wird nun die gewünschte Menge zu einer Lösung aus [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> **23** und PPh<sub>3</sub> zugegeben. Dabei entfärbt sich die Lithium-Lösung und die gelbe Rhodium-Lösung wird nach und nach dunkler. Es bildet sich ein Vinyl-Rhodium-Komplex (Rh-TPV) mit bekannter Konzentration, welcher anschließend zu einer Monomer-Lösung zugegeben wird. Die farblose Monomer-Lösung verfärbt sich sofort ins Gelbe, wird im Verlauf der Reaktion immer intensiver orange-farben und die Viskosität der Reaktionsmischung nimmt (deutlich) zu. Nach vollständigem Monomer-Umsatz ist das Kettenende durch das koordinierte Rhodium noch aktiv, sodass eine weitere Monomer-Zugabe zum weiteren Kettenwachstum führen würde. Anderenfalls wird durch die Zugabe von Eisessig der aktive Vinyl-Rhodium-Komplex zerstört, dabei wird die Polymerkette protoniert und das Rhodium als Rh-Acetat deaktiviert.





Schema 4.20: Reaktionsschritte und präparative Durchführung einer Rh-TPV-initiierten Polymerisation von Phenylacetylenen.

Bei der praktischen Durchführung gilt es auf einige Punkte zu achten:

- Die Lithiierung mit elementarem Lithium ist im Vergleich zur Verwendung einer  $n\text{-BuLi}$ -Lösung praktikabler, da das Lithium im deutlichen Überschuss verwendet werden kann (bei der anschließenden Entnahme der TPV-Li Lösung verbleibt das Lithium im Kolben). Diese Art der Lithiierung funktioniert nur in  $\text{Et}_2\text{O}$ .
- Für eine möglichst schnelle Lithiierung mit  $\text{Li (s)}$  sollte der Lithiumdraht ( $d \sim 3 \text{ mm}$ ) unter abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  in etwa 1 cm kleine Stücke geschnitten und diese zur Vergrößerung der Oberfläche längst geviertelt werden. Damit gelingt die vollständige Lithiierung in 15-30 min bei RT.

- Die Vollständigkeit der Lithiierung kann durch das anschließende Quenchen der Lösung mit MeOH (oder Methanol- $d_4$ ) überprüft werden. Das dabei gebildete Olefin-Proton ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als ein neu entstandenes Singulett bei 6.92 ppm deutlich sichtbar und kann mit den restlichen aromatischen Protonen in Relation gesetzt werden. Zwei Vergleichsspektren sind in Abbildung 4.4 gezeigt.

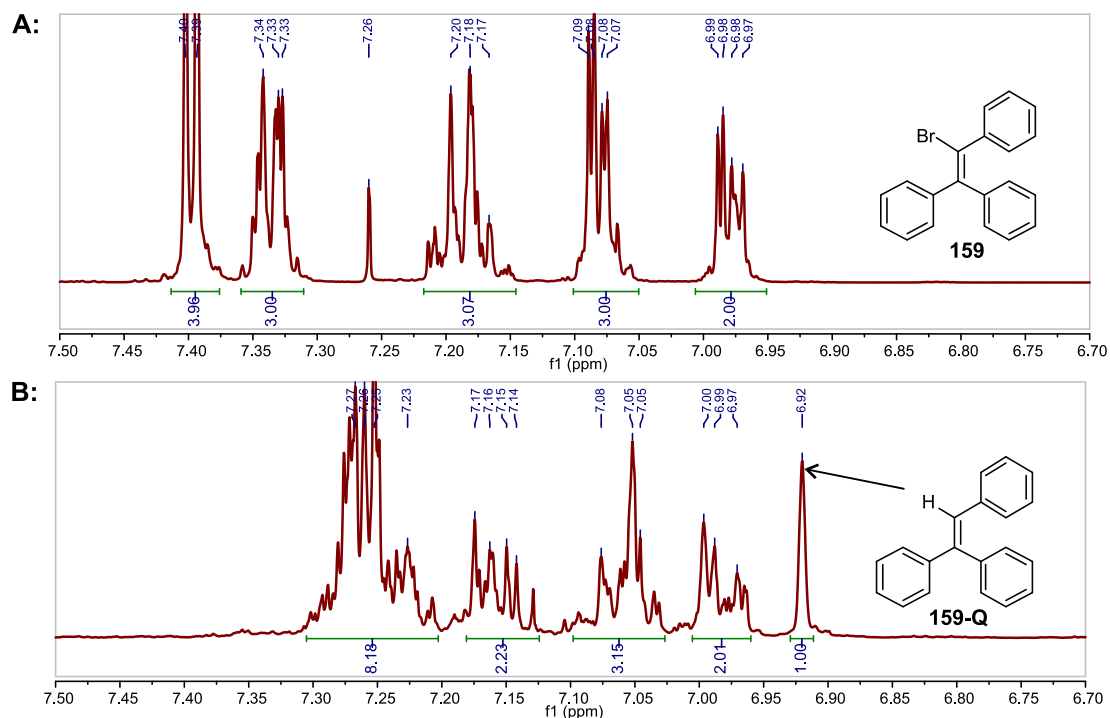


Abbildung 4.4: Ausschnitte aus  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (300 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ). A: TPV-Br **159** als Edukt. B: Nach einer Lithiierung mit Li (s) in  $\text{Et}_2\text{O}$  und Quenchen mit MeOH. Das neuentstandene Olefinproton der Verbindung **159-Q** bei 6.92 ppm mit einer Intensität von 1 und die restlichen aromatischen Protonen mit einer Intensität von 15 verdeutlichen die vollständige Umsetzung des Bromids zum Lithium. Eine Lithiierung mit  $n\text{-BuLi}$  in Toluol und anschließendes Quenchen mit MeOH liefert ein nahezu identisches Ergebnis.

- Die Rh-Stammlösung kann sowohl in unterschiedlichen Lösungsmitteln, als auch mit verschiedenen Konzentrationen angesetzt werden. In dieser Arbeit wurden Konzentrationen von 0.002M bis 0.01M bezüglich [Rh] verwendet. Dabei spielt die Konzentration für das Gelingen einer Polymerisation keine Rolle. Es sollte jedoch darauf Rücksicht genommen werden, dass die Rhodium-Lösung möglichst zügig und in einem gut messbaren Volumen zum Monomer zugegeben wird. Bei einem großen Polymerisationsansatz ist es zum Beispiel nicht möglich im Falle einer zu starken Verdünnung ein Volumen von 20 mL der Rhodium-Lösung zuzugeben. Bei sehr kleinen Reaktionsansätzen und einer hohen Rh-Konzentration führt eine

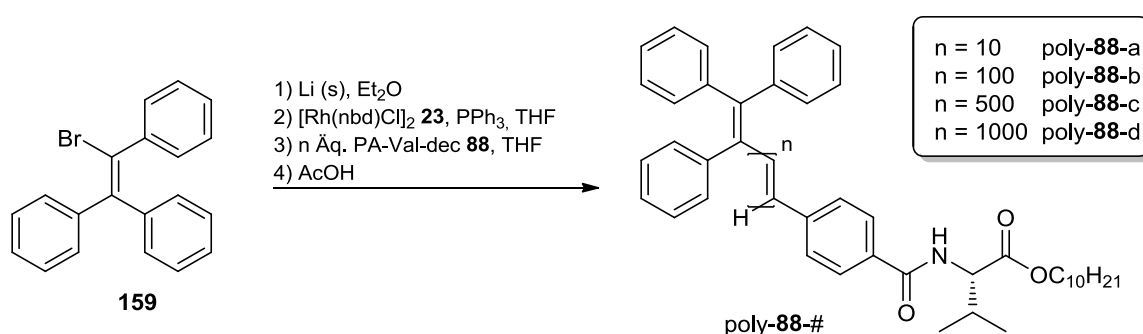
Ungenauigkeit von einigen  $\mu\text{L}$  dazu, dass das Initiator-Monomer-Verhältnis dramatisch verfälscht werden würde.

- Schließlich spielt die Rührgeschwindigkeit der Monomer-Lösung während der Rhodium-Zugabe eine sehr wichtige Rolle. Es sollte so gerührt werden, dass die gesamte Monomer Lösung möglichst sofort mit dem Rhodium durchmischt wird. Bei kleinen Volumina empfiehlt es sich einen Schlenkfinger zu verwenden, bei großen Volumina sollte evtl. ein Reaktor verwendet werden (siehe hierzu Abschnitt 6.5.3).

#### 4.1.4 Lebender Charakter einer Rh-TPV-initiierten Polymerisation

In Abschnitt 2.1.1 wurde bereits über die Stärken der Rh-TPV-initiierten, lebenden Polymerisation von *para*-substituierten Phenylacetylenen berichtet. In Anlehnung an die Synthesevorschrift von MASUDA *et al.*<sup>[154]</sup> werden hier die Synthesen von Aminosäure-funktionalisierten Polyphenylacetylenen vorgestellt um zu beweisen, dass der lebende Charakter der Polymerisation auch für diese Monomere gültig ist.

Am Beispiel von PPA-Val-dec poly-**88** soll zunächst die Skalierbarkeit der Polymerkettenlänge bestätigt werden. Schema 4.21 zeigt die Reaktionsbedingungen der durchgeführten Versuchsreihe. Dabei wurden Monomer/Initiator-Verhältnisse von  $n = 10$ ; 100; 500 und 1000 untersucht.



Schema 4.21: Synthese der Oligomere/Polymere von PA-Val-dec **88** zur Bestätigung der Skalierbarkeit der Polymerkettenlänge.

In Tabelle 4.1 sind die theoretischen und experimentellen Polymergrößen gegenübergestellt und in Abbildung 4.5 sind die Chromatogramme der Größenausschlusschromatographie der erhaltenen Polymere dargestellt. Dabei weist jedes Polymer ein Hauptsignal im jeweils gewünschten Polymergrößenbereich und ein kleineres Signal zwischen etwa 8 und 10

Minuten auf. Wird die Masse der Endgruppe vernachlässigt, so ergeben die ermittelten zahlenmittleren Molekulargewichte ( $M_n$ , bezogen auf einen PS-Standard) der Polymere in guter Näherung die gewünschte Kettenlänge. Zudem weisen die Hauptsignale sehr schmale Polydispersitäten (PDI) auf, was auf einen sehr kontrollierten Polymerisationsverlauf hindeutet. Dennoch ist ersichtlich, dass die PDI-Werte mit steigender Kettelänge größer werden. Die Ursache ist die dabei steigende Viskosität der Polymerisationslösung. Dieser Effekt wird in Kapitel 4.5 näher erläutert.

Tabelle 4.1: Gegenüberstellung der theoretischen und experimentellen Polymergrößen der hergestellten Oligomere/Polymere von PPA-Val-dec poly-**88**. Das ermittelte  $M_n$  bezieht sich auf das Hauptsignal des jeweiligen Polymers.

poly- <b>88</b> -#	[Rh] : [ <b>88</b> ] <sup>[1]</sup>	$M_{\text{theo}}^{[2]}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_n^{[3]}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	PDI	Ausbeute <sup>[4]</sup>
a	1 : 10	$3.86 \cdot 10^3$	$5.98 \cdot 10^3$	1.06	51%
b	1 : 100	$3.86 \cdot 10^4$	$4.36 \cdot 10^4$	1.08	90%
c	1 : 500	$1.93 \cdot 10^5$	$2.19 \cdot 10^5$	1.11	99%
d	1 : 1000	$3.86 \cdot 10^5$	$4.03 \cdot 10^5$	1.41	99%

[1] Initiator-Monomer-Verhältnis. [2] Theoretisches Molekulargewicht des Polymers. [3] Zahlenmittleres Molekulargewicht in Bezug auf einen PS-Standard. [4] Ausbeute nach zweimaliger Fällung.

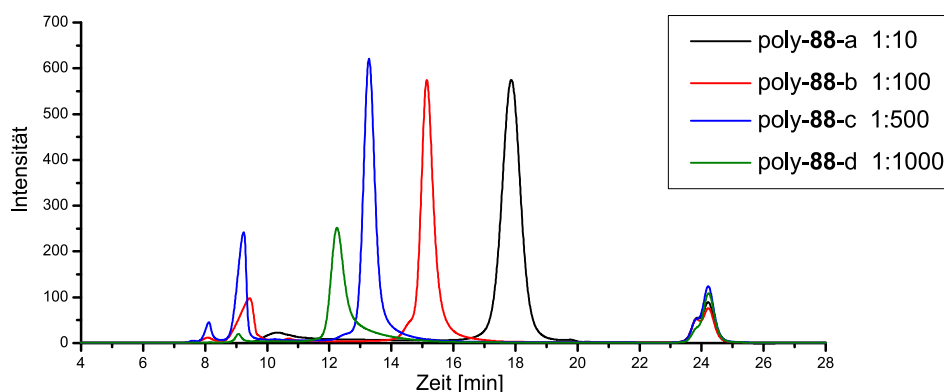
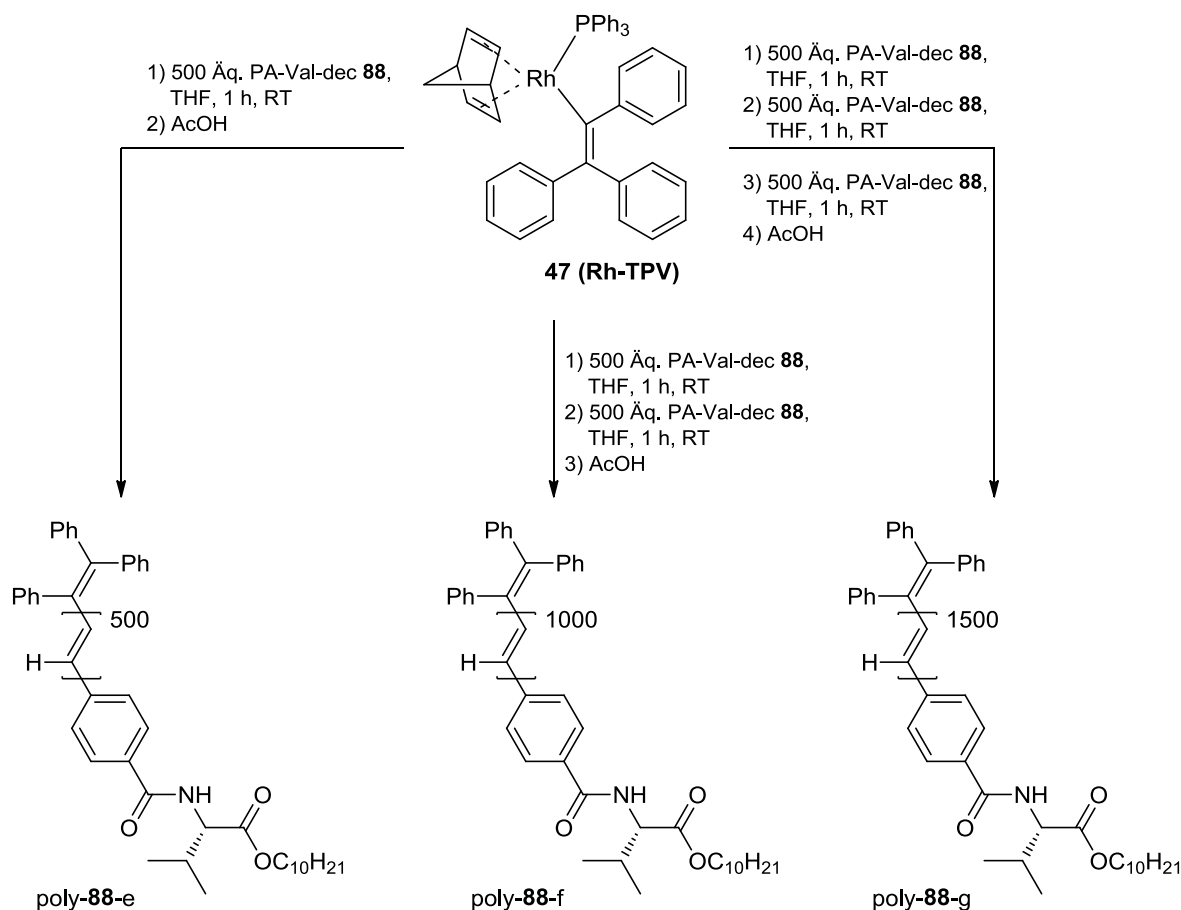


Abbildung 4.5: Chromatogramme der Größenausschlusschromatographie der Oligomere/Polymere von PPA-Val-dec poly-**88**.

Anhand der oben gezeigten Gegenüberstellung der Oligomere/Polymere von poly-**88** kann die Kontrollierbarkeit der Polymerisation von Aminosäure-funktionalisierten Phenylacetylenen mittels Rh-TPV bestätigt werden. Darauf aufbauend wurde durch eine stufenweise Zugabe einer Monomerlösung zum aktiven Polymer-Rhodium-Komplex der lebende Charakter dieser Polymerisation bestätigt. In Schema 4.22 sind die Reaktionsrouten dargestellt. Dabei wurde, analog zum Schema 4.20, eine Stammlösung des Rh-TPV-Komplexes **47** hergestellt, welche zu drei Polymerisationsansätzen mit jeweils 500 Äq. des Monomers **88** zugegeben und für

eine Stunde gerührt wurde. Der erste Reaktionsansatz (poly-**88**-e) wurde mit konz. Essigsäure gequencht und aufgearbeitet, wohingegen die anderen beiden Ansätze mit jeweils weiteren 500 Äq. des Monomers **88** versetzt wurden. Nach einer weiteren Stunde wurde der zweite Ansatz (poly-**88**-f) gequencht und der dritte Polymerisationsansatz (poly-**88**-g) schließlich ein drittes Mal mit 500 Äq. PA-Val-dec **88** versetzt. Nach einer Stunde wurde auch dieser gequencht und ebenfalls aufgearbeitet.



Schema 4.22: Syntheseroute zur Bestätigung des lebenden Charakters einer Rh-TPV-katalysierten Polymerisation von PA-Val-dec **88** unter einer stufenweisen Zugabe des Monomers.

In Tabelle 4.2 sind die theoretischen Molekulargewichte der drei Polymere poly-**1**-e/f/g, sowie die ermittelten Größen dargestellt. Wie zuvor wurde zur Bestimmung des zahlenmittleren Molekulargewichtes jeweils das Hauptsignal des Chromatogramms hinzugezogen.

Tabelle 4.2: Theoretische und experimentelle Polymergrößen der Syntheseroute zur Überprüfung des lebenden Polymerisationscharakters.

poly- <b>88</b> -#	[Rh] : [ <b>88</b> ] <sup>[1]</sup>	$M_{\text{theo}}^{[2]}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_n^{[3]}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	PDI	Ausbeute <sup>[4]</sup>
e	1 : 500	$1.93 \cdot 10^5$	$2.05 \cdot 10^5$	1.03	93%
f	1 : 500+500	$3.86 \cdot 10^5$	$4.60 \cdot 10^5$	1.05	84%
g	1 : 500+500+500	$5.78 \cdot 10^5$	$8.12 \cdot 10^5$	1.17	83%

[1] Initiator-Monomer-Verhältnis. [2] Theoretisches Molekulargewicht des Polymers. [3] Zahlenmittleres Molekulargewicht in Bezug auf einen PS-Standard. [4] Ausbeute nach zweimaliger Fällung.

Zur graphischen Verdeutlichung der GPC-Analysen sind in Abbildung 4.6 die jeweiligen Chromatogramme dargestellt. Das Polymer poly-**88**-e weist dabei ein sehr schmales Signal bei etwa 13.5 Minuten auf. In diesem Bereich weisen die anderen beiden Polymere ebenfalls eine kleine Schulter auf, was auf einen teilweisen Abbruch der Reaktion hindeutet. Dennoch wird in beiden Fällen die Polymerisation fortgeführt und dadurch der lebende Charakter der Rh-TPV-initiierten Polymerisation bestätigt.

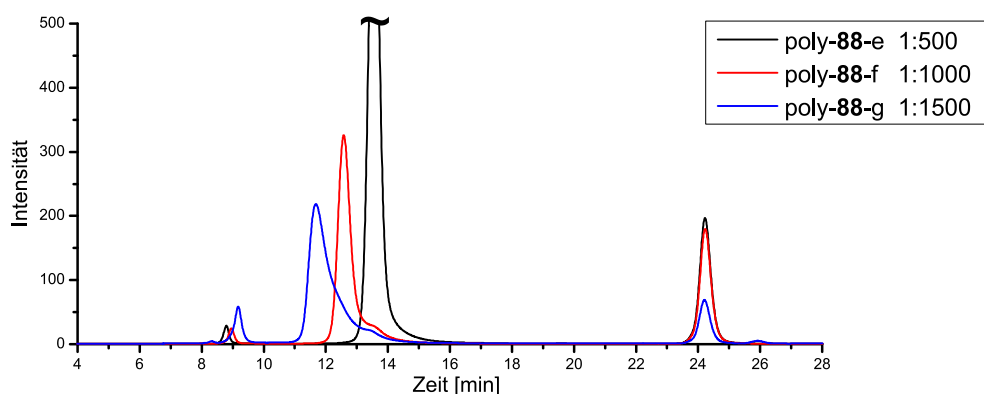


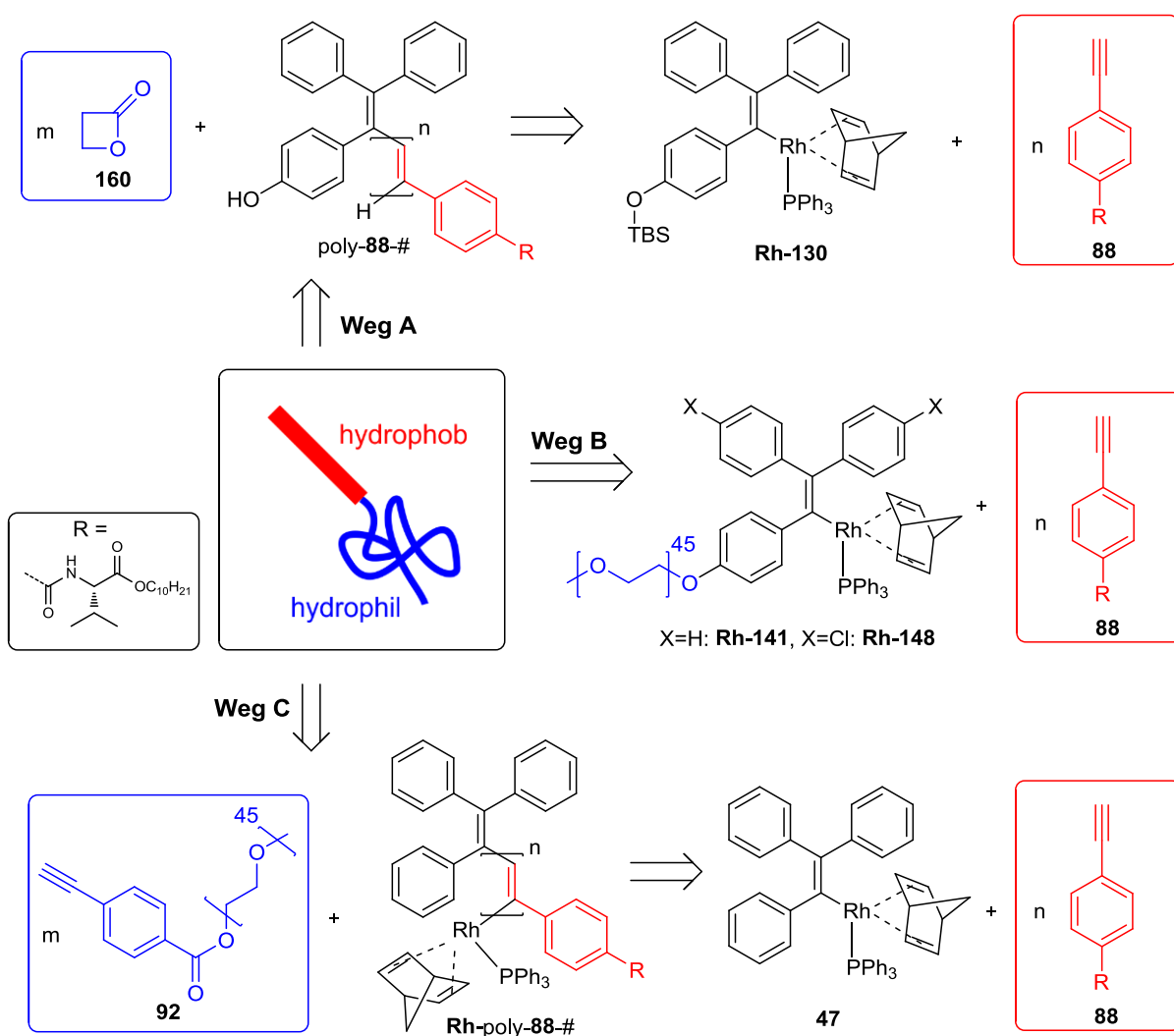
Abbildung 4.6: Chromatogramme der Größenausschlusschromatographie der Polymere poly-**88**-e/f/g. Beweis einer stetig größer werdenden Polymerkette bei einer stufenweisen Zugabe des Monomers **88**.

Basierend auf diesen Experimenten, welche eine hohe Polymerisationskontrolle und den lebenden Charakter der Polymerisation von Aminosäure-funktionalisierten Phenylacetylenen mittels Rh-TPV **47** beweisen, werden in den nächsten Kapiteln die vier Themenblöcke, welche im Rahmen der Aufgabenstellung (siehe Kapitel 3) formuliert wurden, behandelt.

## 4.2 Teil A - Herstellung von amphiphilen Block-Co-Polymeren

Amphiphile Block-Co-Polymere auf Polyphenylacetylen-Basis sind in der Lage mizellare Überstrukturen auszubilden und stellen somit potentielle Kandidaten für mizellare Katalysen dar. In Kapitel 2.3 wurden die Schwächen der Rh/Et<sub>3</sub>N-katalysierten Polymerisationen gezeigt und es wurde deutlich gemacht, dass alternative Polymerisationsmethoden zur Herstellung dieser Polymere erforderlich sind.

In diesem Kapitel werden drei mögliche Routen zur Darstellung von amphiphilen Block-Co-Polymeren auf Polyphenylacetylen-Basis vorgestellt, welche durch die Verwendung eines (funktionalisierten) TPV-Initiators als Polymerendgruppe zugänglich sind (Schema 4.23). Dabei ist jeder Route gemein, dass der hydrophobe Teil aus einem Block PPA-Val-dec poly-**88** besteht.



Schema 4.23: Drei untersuchte Syntheserouten zur Herstellung von amphiphilen Block-Co-Polymeren auf Polyphenylacetylen-Basis.

---

Weg A lässt sich retrosynthetisch in  $\beta$ -Propiolacton **160** und das Homo-Polymer poly-**88** von Val-dec mit einer OH-modifizierten Endgruppe zerlegen. Dabei wird der hydrophile Block durch eine polymeranaloge ringöffnende Polymerisation des Lactons **160** dargestellt. Das Homo-Polymer poly-**88** wird dabei ausgehend von einem geschützten phenolischen Rhodium-Initiator **Rh-130** und dem Monomer PA-Val-dec **88** aufgebaut.

Weg B verfolgt einen ähnlichen Ansatz, wobei die Bildung des Amphiphils von einem PEG-funktionalisierten TPV Makroinitiators **Rh-141** bzw. **Rh-148** ausgeht.

Weg C ist stark an die bereits in Abschnitt 2.3.1 vorgestellte Route angelehnt. Retrosynthetisch lässt sich das Co-Polymer in ein PEG-funktionalisiertes Phenylacetylen **92** und in einen aktiven Rhodium-Polymer-Komplex **Rh-poly-88** zerlegen. Dieser aktive Rhodium-Komplex wird zuvor aus Rh-TPV **47** und PA-Val-dec Monomer **88** aufgebaut.

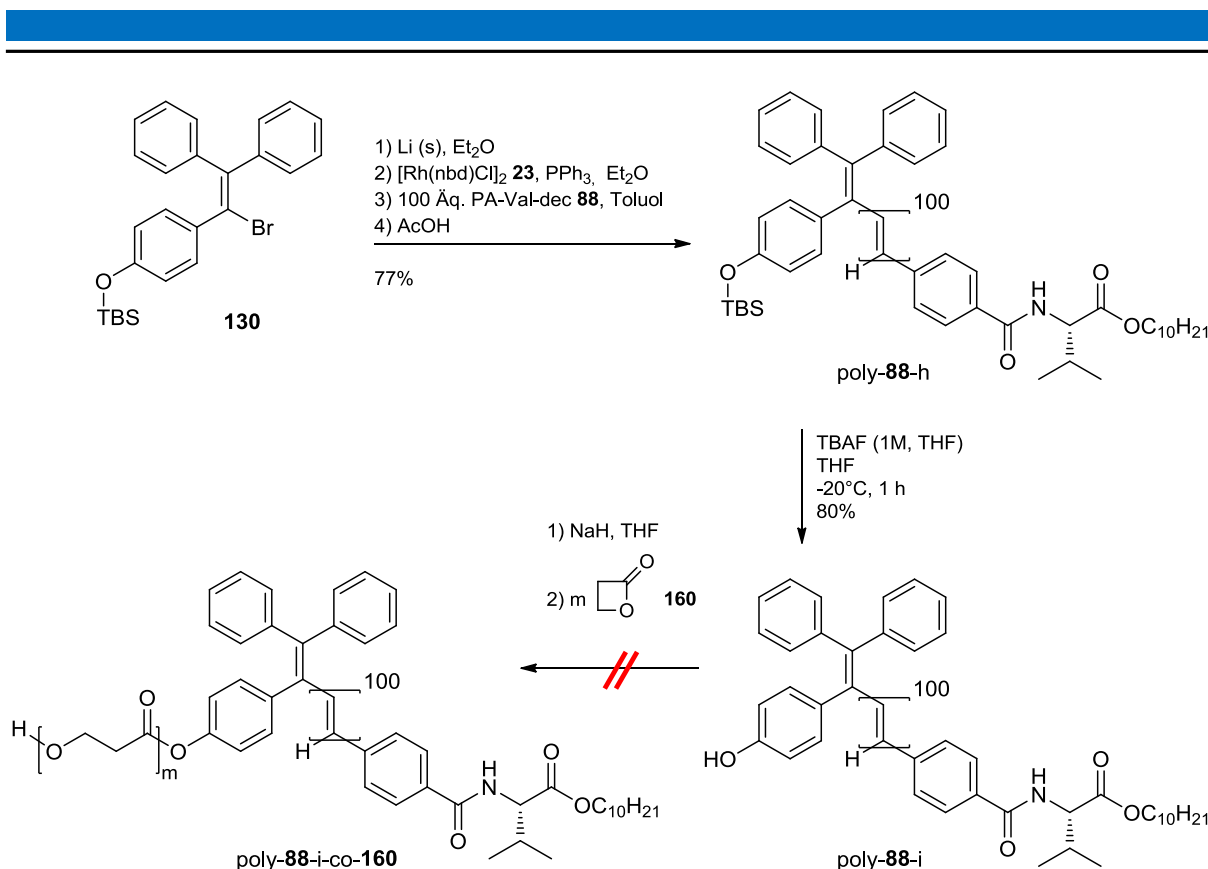
In den folgenden Abschnitten soll nun näher auf die einzelnen Routen eingegangen werden.

#### 4.2.1 Weg A – Bildung des hydrophilen Blocks durch eine polymeranaloge, ringöffnende Polymerisation eines Lactons

Der Grundgedanke dieser Syntheseroute ist, dass ausgehend von einem Homo-Polymer mit einer funktionellen Einheit an Initiator, ein beliebig langer Block des zweiten Polymers aufgebaut werden kann. Dabei ist die Vorgehensweise stark an die Arbeiten von KANKI *et al.*<sup>[161]</sup> angelehnt.

Als erstes wird ausgehend vom geschützten Initiator **130** über die Lithium-Route der entsprechende Rh-TPV-O-TBS-Komplex (**Rh-130**) gebildet, welcher sofort mit 100 Äq. des hydrophoben Monomers **88** umgesetzt wird (Schema 4.24). Nach der Aufarbeitung des Polymers (Fällung in MeOH und Lyophilisierung) wird das Homo-Polymer poly-**88-h** mit 77% Ausbeute erhalten. Zur Überprüfung der Lithiierung und der Schutzgruppenstabilität von **130** wurde ein Teil der lithiierten Stammlösung mit MeOH gequencht, wässrig aufgearbeitet und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch untersucht. In Abbildung 4.7 sind die Spektren des Edukts **130** und des gequenchten TPV's **130-Q-h** gezeigt (der Zusatz **-Q** bedeutet, dass es sich um die gequenchte Variante der Verbindung **130** handelt und **-h** beschreibt die Zugehörigkeit zum resultierenden Polymer poly-**88-h**).





Schema 4.24: Syntheseroute zur Herstellung des amphiphilen Block-Co-Polymers poly-88-i-co-160 – Weg A.

Vergleicht man in Abbildung 4.7 das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Edukts **130**, so liegt ein Protonenverhältnis von 14 : 9 : 6 zwischen den aromatischen Protonen im Bereich von 7.5 bis 6.6 ppm, der *t*Bu-Si-Gruppe bei 0.95 ppm und der Me<sub>2</sub>-Si-Gruppe bei 0.17 ppm vor. Nach dem Quenchen mit MeOH ist zum einen eine deutliche Intensitätszunahme der aromatischen Signale zu erkennen und zum anderen ist ein breites Singulett bei 4.9 ppm mit einer Intensität von 0.7 hinzugekommen (bezogen auf die Schutzgruppe). Dies spricht für eine teilweise Abspaltung der TBS-Schutzgruppe. Außerdem kann anhand des Spektrums nicht genau gesagt werden, ob eine erfolgreiche Lithiierung stattgefunden hat, da das neuentstandene Olefinproton bei 6.92 ppm (vergleiche dazu Abbildung 4.4) überlagert wird. Die charakteristische Violettfröbung der lithiierten Lösung spricht jedoch für einen erfolgreichen Halogen-Metall-Austausch. Da die Schutzgruppe im nächsten Schritt sowieso entfernt werden sollte, ist an dieser Stelle nur wichtig, dass die Polymerisation ausgehend vom Initiator und nicht unkontrolliert vom [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> **23** abgelaufen ist. Dass die Schutzgruppe jedoch unkontrolliert abgespalten werden kann, wird später in diesem Abschnitt wieder aufgegriffen.

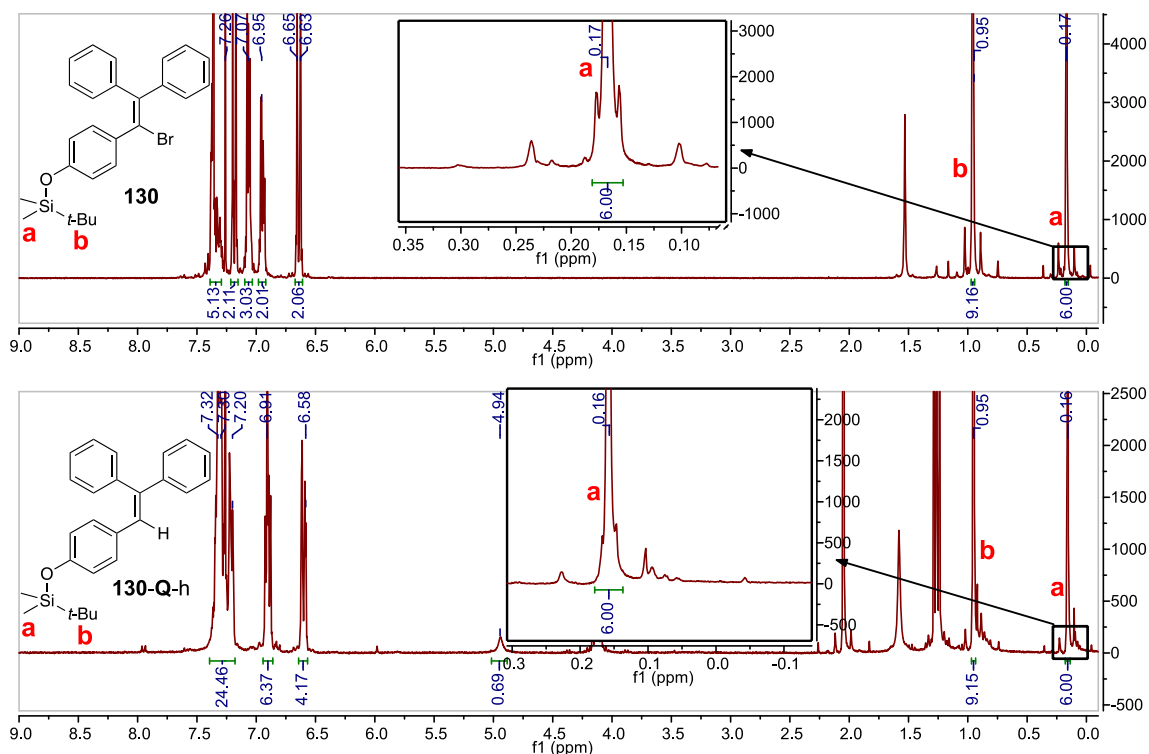


Abbildung 4.7: Vergleich zweier  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (300 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ). Oben: Ausgangsverbindung **130** mit dem erwartungsgemäßen Verhältnis der aromatischen- und der  $t\text{BuMe}_2\text{Si}$ -Protonen mit 14:9:6. Unten: Mit MeOH gequenchte Lösung der Lithiierung. Das Protonen-Verhältnis von 35:9:6 weist auf eine teilweise Desilylierung hin.

Die kontrollierte Entschützung der Silyl-Gruppe von Polymer poly-**88-h** erfolgt unter milden Bedingungen mit TBAF zum Homo-Polymer poly-**88-i** mit der freien Hydroxylgruppe und einer Ausbeute von 80%. Die Ergebnisse der GPC-Analysen der beiden Homo-Polymeren sind in Abbildung 4.8 und die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in Abbildung 4.9 gezeigt. In Tabelle 4.3 sind die ermittelten Polymergrößen der Homo-Polymeren dargestellt. In beiden Fällen liegt das zahlenmittlere Molekulargewicht etwa in der gewünschten Größenordnung. Das geschützte Polymer weist mit einem PDI-Wert von 1.14 außerdem eine sehr schmale Molekulargewichtsverteilung auf, was für eine erfolgreiche Polymerisation ausgehend vom Rh-TPV (**Rh-130**) spricht. Es war bekannt, dass die polymeranaloge Entschützung eine mögliche Veränderung der Polymergröße nach sich ziehen kann, für das entschützte Polymer poly-**88-i** wird mit einem PDI-Wert von 1.43 dennoch ein gutes Ergebnis erhalten.

Tabelle 4.3: Mittels GPC bestimmte Molmassen der Homo-Polymere poly-**88**-h (TBS-geschützt) und poly-**88**-i (Endgruppe mit freiem –OH).

poly- <b>88</b> -#	[Rh] : [ <b>88</b> ] <sup>[1]</sup>	$M_{\text{theo}}^{[2]}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_n^{[3]}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	PDI	Ausbeute <sup>[4]</sup>
h (-O-TBS)	1 : 100	$3.86 \cdot 10^4$	$2.70 \cdot 10^4$	1.14	77%
i (-OH)	1 : 100	$3.86 \cdot 10^4$	$3.15 \cdot 10^4$	1.43	80%

[1] Initiator-Monomer-Verhältnis. [2] Theoretisches Molekulargewicht des Polymers. [3] Zahlenmittleres Molekulargewicht in Bezug auf einen PS-Standard. [4] Ausbeute nach zweimaliger Fällung

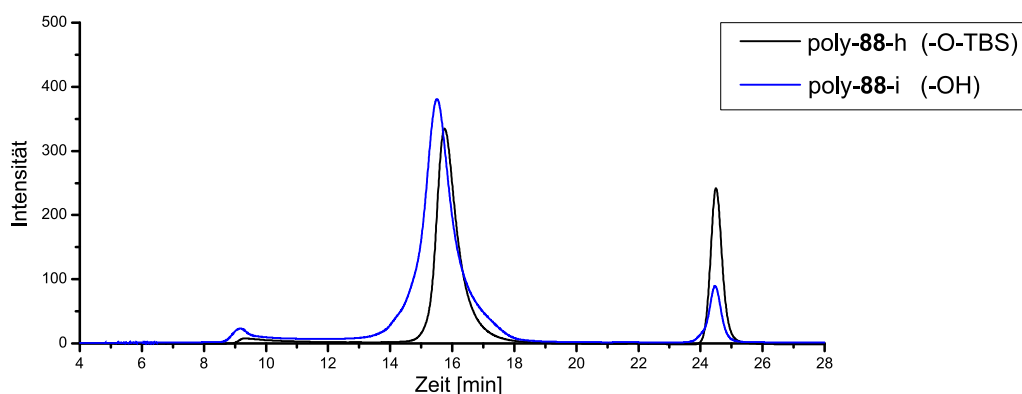


Abbildung 4.8: Vergleich der GPC-Ergebnisse zwischen dem geschützten (poly-**88**-h) und entschützten (poly-**8**-i) Homo-Polymer.

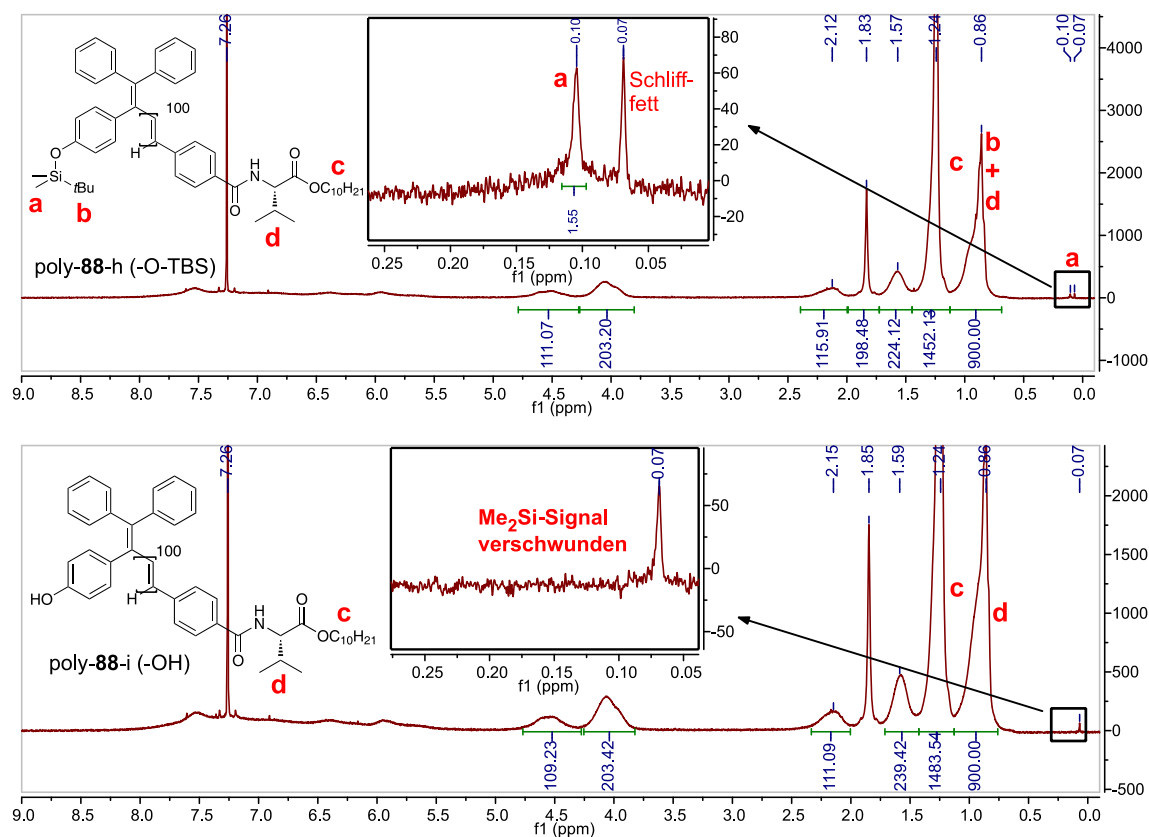
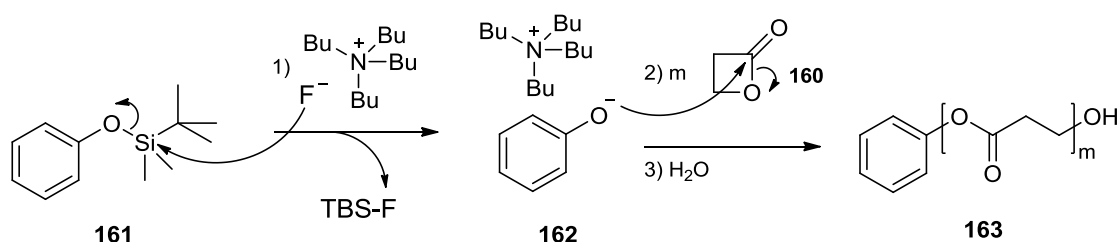


Abbildung 4.9: Vergleich zweier <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (300 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>). Oben: *t*BuMe<sub>2</sub>Si-geschütztes Homo-Polymer poly-**88**-h. Unten: Entschütztes Homo-Polymer poly-**88**-i. Beide Spektren weisen eine Silicon-Schliff Fett-Verunreinigung als Singulett bei 0.07 ppm auf.

Werden die dazugehörigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in Abbildung 4.9 betrachtet, so kann festgestellt werden, dass das ursprüngliche Singulett der  $\text{Me}_2\text{Si}$ -Gruppe bei poly-**88-h**, welches vorher bei 0.17 ppm war, nun auf 0.10 ppm verschoben ist (unter der Annahme, dass es das gleiche Signal ist). Unter dieser Annahme findet tatsächlich eine vollständige Entschützung der TBS-Gruppe statt, was durch das Verschwinden dieses Signals im unteren Spektrum für die Verbindung poly-**88-i** bestätigt wird.

Die weitere Umsetzung mit  $\beta$ -Propiolacton **160** zum Block-Co-Polymer poly-**88-i-co-160** gelang jedoch nicht. Laut Literatur<sup>[161]</sup> sollte das entschützte Homopolymer im weiteren Verlauf mit 1.1 Äq. NaH (bez.  $-\text{OH}$ ) deprotoniert und mit dem Lacton **160** versetzt werden. Es wurde jedoch im Vorfeld nicht bedacht, dass bei einer Umsetzung von 40 mg des Homopolymers poly-**88-i** (komplette Charge) 0.02 mg von NaH erforderlich wären. Eine derart kleine Menge ist präparativ schwer handhabbar und eine Erhöhung der Basenäquivalente könnte Nebenreaktionen hervorrufen. Da es sich auch hierbei um ein Polymer mit 100 Wiederholungseinheiten handelt, würde zum Beispiel ein Polymer mit 1000 Wiederholungseinheiten das präparative Problem noch weiter verschärfen. Aus diesem Grund wurde eine alternative Methode für Weg A untersucht.

Hierbei wird ein „mechanistischer Trick“ für die anionische, ringöffnende Polymerisation angewandt. Bei der Entschützung von TBS mit TBAF liegt die phenolische Gruppe des Initiators als Phenolat vor, sodass die Entschützung und anschließende Polymerisation in einer Eintopfreaktion vonstattengehen sollte. In Schema 4.25 ist dieser Mechanismus anhand von geschütztem Phenol **161** dargestellt.



Schema 4.25: Mechanismus einer TBS-Entschützung von Phenol **161** mit TBAF und einer möglichen Weiterreaktion des Phenolates **162** zum Polymer **163**.

Analog der vorangegangenen Polymerisation wurde hierzu das geschützte TPV **130** mittels Lithium lithiiert, der Rh-Vinyl-Komplex gebildet und damit das Phenylacetylen **88** polymerisiert (Schema 4.26).



Das resultierende Homo-Polymer poly-**88-j** konnte mit einer Ausbeute von 79% isoliert werden. In Abbildung 4.11 ist das dazugehörige Chromatogramm der GPC-Analyse gezeigt.

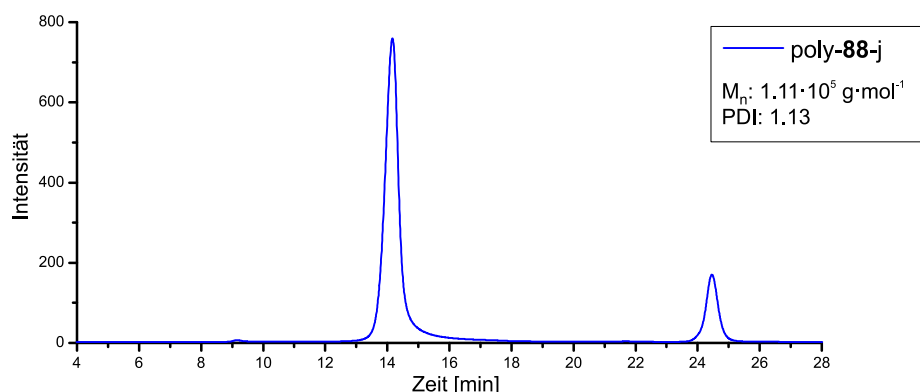


Abbildung 4.11: GPC-Untersuchung des Homo-Polymers poly-**88-k**. Das ermittelte zahlenmittlere Molekulargewicht bezieht sich auf einen PS-Standard.

Obwohl das Chromatogramm der GPC-Analyse von poly-**88-j** ein monomodales Polymer mit einer schmalen Polydispersität aufweist – was für eine kontrollierte Polymerisation spricht – weist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Abbildung 4.12 (oben) keine TBS-Schutzgruppe auf. Ausgehend von 140 mg des Homo-Polymers poly-**88-j** wurde dennoch ein Versuch zur polymeranalogen, ringöffnenden Block-Co-Polymerisation mittels TBAF und  $\beta$ -Propiolacton **160** unter den in Schema 4.26 gezeigten Bedingungen durchgeführt. Nach einer Fällung der Polymerisationslösung aus Cyclohexan wurden lediglich 5.1 mg eines Polymers isoliert. Das dazugehörige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist in Abbildung 4.12 (unten) gezeigt. Zwar sind in diesem Spektrum Signale eines Polypropylesters vorhanden, diese sind aber deutlich ausgeprägter als die Signale des Homo-Polymers poly-**88-j**. Dies deutet darauf hin, dass eine Zersetzungsreaktion des Homo-Polymers stattgefunden hat.

Diese Polymercharge zeigte jedoch die besten Ergebnisse bezüglich der Lithiierung und der GPC-Analyse. Somit kann gesagt werden, dass, bedingt durch die Labilität der TBS-Schutzgruppe (Desilylierung während der Polymerisation bzw. der Polymeraufarbeitung), auch diese Route nicht zum gewünschten Produkt führt. Für eine erfolgreiche Eintopfreaktion nach Schema 4.26 ist ein vollständig gebundenes TBS allerdings unabdingbar.

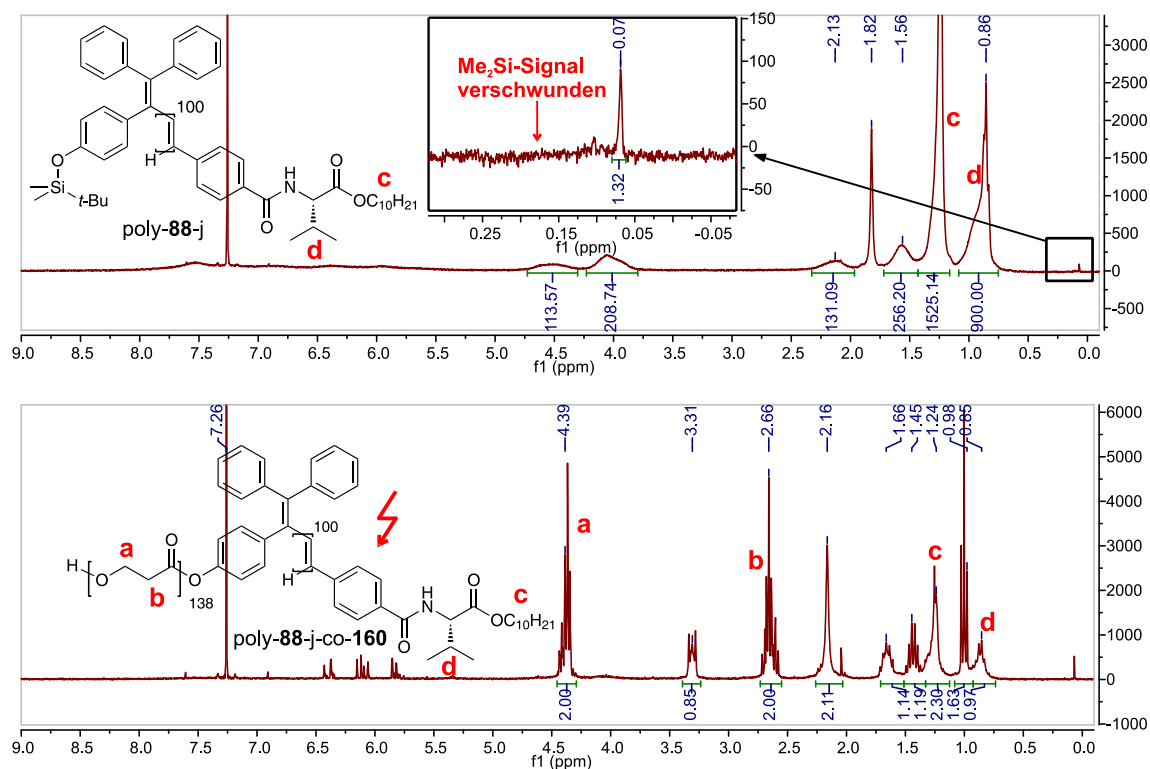


Abbildung 4.12: Vergleich zweier  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (300 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ). Oben:  $t\text{BuMe}_2\text{Si}$ -geschütztes Homo-Polymer poly-88-j. Unten: In einer Eintopfreaktion gebildetes Co-Polymer. Beide Spektren weisen eine Silikon-Schliff fett Verunreinigung als Singulett bei 0.07 ppm auf.

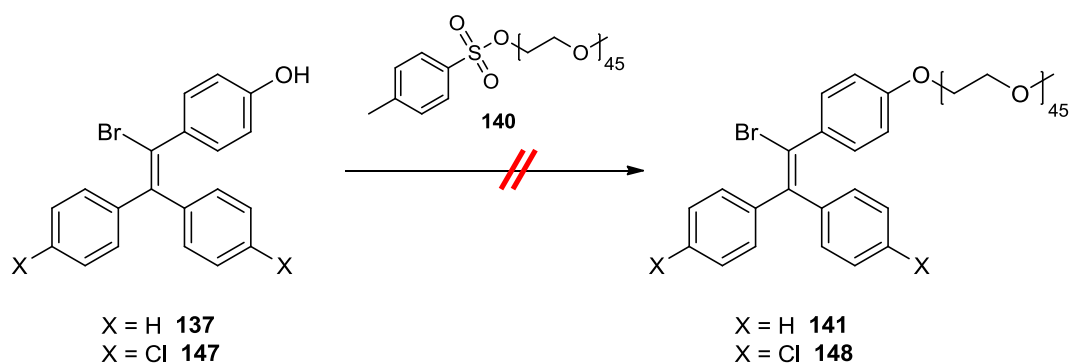
Da bis dahin keine einzige polymeranaloge Umsetzung nach Weg-A den gewünschten Erfolg erbracht hat, wird im nächsten Abschnitt eine zweite Herangehensweise vorgestellt.

#### 4.2.2 Weg B – Block-Co-Polymerisation ausgehend von einem hydrophilen TPV-Makroinitiator

Bei dieser Syntheseroute sollte ausgehend von einem hydrophilen, PEG-funktionalisierten TPV-Initiator der hydrophobe Block aufgebaut werden. Die Vorzüge dieser eleganten Route sind dabei:

- Die Kettenlänge des hydrophilen Teils kann durch das kommerziell verfügbare MeO-PEG-OH variiert werden
- Ausgehend von einer erfolgreichen Rh-Initiator-PEG-Synthese enthält das aktive Polymer genau eine PEG-Kette der ausgewählten Länge
- Die Länge des hydrophoben Abschnittes kann einfach an die PEG-Länge angepasst werden, da diese Polymerisation meist quantitativ verläuft.

In Abschnitt 4.1.2.2 wurden jedoch gezeigt, dass die erfolgreiche Bildung der Makroinitiatoren **141** und **148** nicht nachgewiesen werden konnte (Schema 4.27).



Schema 4.27: Die erfolgreiche Bildung der Makroinitiatoren **141** und **148** konnte nicht nachgewiesen werden.

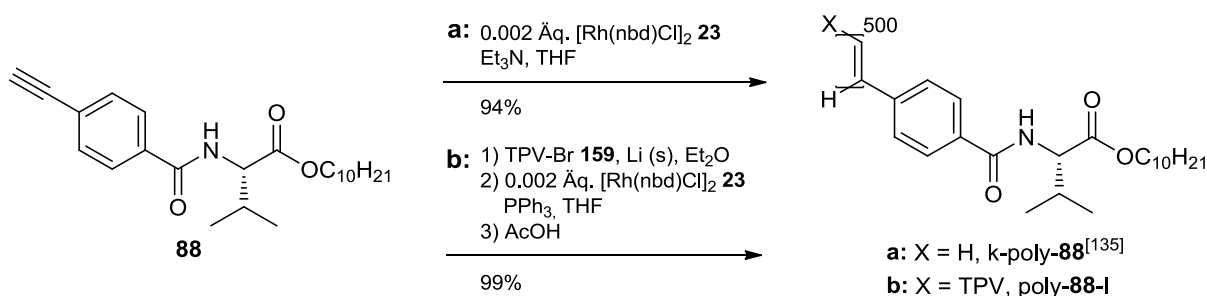
Somit kann abschließend gesagt werden, dass diese Route ebenfalls nicht zur Darstellung von amphiphilen Block-Co-Polymeren führt. Im nächsten Abschnitt wird schließlich die letzte Route zur Herstellung von Block-Co-Polymeren vorgestellt.



### 4.2.3 Weg C – Stufenweise Darstellung des hydrophoben und hydrophilen Polymerblocks ausgehend von unfunktionalisiertem Rh-TPV

In diesem Kapitel werden die Vorteile einer modifizierten Rh-TPV-Co-Polymerisation im Vergleich zu einer „klassischen“ Rh/Et<sub>3</sub>N-Co-Polymerisation (siehe Kapitel 2.3.1) von substituierten Phenylacetylenen, unter sukzessiver Monomerzugabe, beschrieben. Weiterhin werden dieser Route folgend erfolgreiche Synthesen von amphiphilen Block-Co-Polymeren unter Rh-TPV-Katalyse vorgestellt.

Bei einer Rh/Et<sub>3</sub>N-Polymerisation von z.B. PA-Val-dec **88** entsteht instantan ein rot-braunes, hoch viskoses Gel, welches nicht mehr gerührt werden kann. Bei einer Rhodium-TPV-Katalyse verläuft die selbe Polymerisation auf einer Minuten-Skala, wobei die Polymerisationsmischung auch nach vollständigem Umsatz des Monomers problemlos gerührt werden kann. In Schema 4.28 sind die beiden Polymerisationsarten von 500 Äq. des Monomers **88** gegenüber gestellt.



Schema 4.28: Reaktionsbedingungen einer Rh/Et<sub>3</sub>N-initiierten Polymerisation (a) und einer Rh-TPV-initiierten Polymerisation (b) von PA-Val-dec **88**.

Betrachtet man in Abbildung 4.13 die Ergebnisse der GPC-Analyse beider Polymere, so sieht man eine deutliche Überpopulation langkettiger Polymere (>Mio. g·mol<sup>-1</sup>) beim Polymer k-poly-**88**<sup>[135]</sup> aus der Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalyse. Die Ursache hierfür ist eine viel zu schnelle und völlig unkontrolliert ablaufende Polymerisation. Die gebildeten Polymere mit sehr hohem Molekulargewicht sind dabei für die hohe Viskosität der Polymerlösung verantwortlich. Bedingt durch eine langsamere und kontrollierte Polymerisation mittels Rh-TPV, werden bei poly-**88-I** hingegen kürzere Kettenlängen (theoretisches und experimentelles zahlenmittleres Molekulargewicht in etwa übereinstimmend) mit einer engen Polydispersität erhalten, was die Polymerisationsmischung weniger viskos macht.

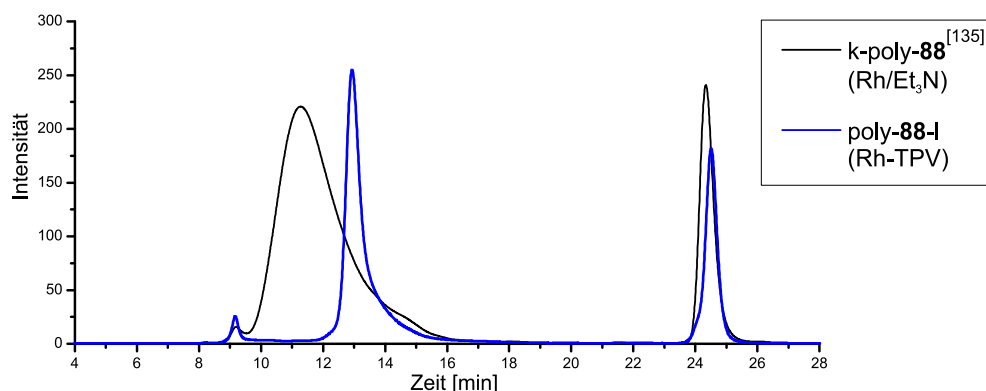
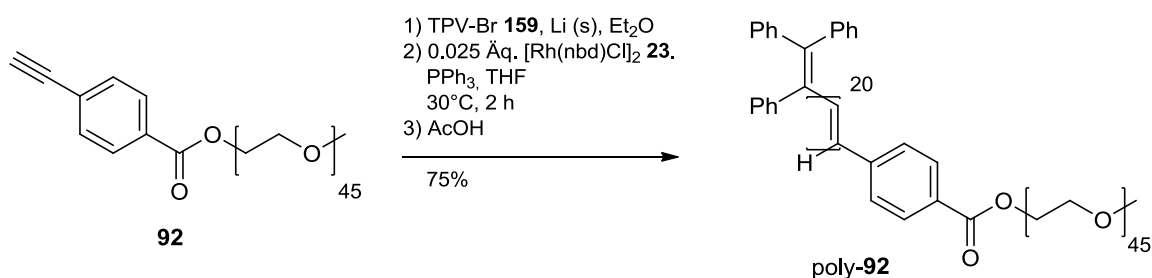


Abbildung 4.13: GPC-Untersuchung der Polymere k-poly-**88**<sup>[135]</sup> aus der „klassischen“ Polymerisation und poly-**88-I** aus der Rh-TPV-initiierten Polymerisation ( $M_n$ :  $2.41 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , PDI: 1.35). Theoretisches Molekulargewicht:  $1.93 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Zur Verbesserung der Mischbarkeit von Polymerisationslösungen einer Rh/Et<sub>3</sub>N-initiierten Katalyse wurden Versuche mit einer deutlich verdünnten Monomer-Lösung sowie Polymerisationen bei 0°C bis -40°C durchgeführt. Diese Versuche lieferten jedoch ebenfalls Polymere mit sehr breiten Dispersitäten, teilweise sogar multimodalen Polymerverteilungen. Unter diesen Umständen ist eine Darstellung von einheitlich großen Block-Co-Polymeren mittels Rh/Et<sub>3</sub>N nicht möglich.

Im Gegensatz dazu erlaubt eine Rh-TPV-initiierte Polymerisation zum einen die Bildung von einheitlich großen Homopolymeren und zum anderen eine vollständige Vermischung der Polymerisationslösung, was auch die Vermischung eines additiv zugegebenen Monomers wie z.B. PA-PEG-2000 **92** ermöglicht. Dass es sich um eine lebende Polymerisation handelt und auf diese Weise sukzessiv immer größer werdende Polymere gewonnen werden können, wurde bereits in Abschnitt 4.1.4 bewiesen. Zur Bestätigung einer kontrollierten Polymerisation des PEG-funktionalisierten Monomers **92**, wurde der folgende Rh-TPV-initiierte Polymerisationsversuch durchgeführt (Schema 4.29).



Schema 4.29: Untersuchung der Rh-TPV-initiierten Polymerisation des PEG-funktionalisierten Phenylacetylen-Monomers **92**.

Das Polymer poly-**92** konnte auf diese Weise in 75%iger Ausbeute (Verluste beim Fällen des Polymers) gewonnen werden. Die GPC-Untersuchung zeigt, dass die Polymerisation sehr kontrolliert abläuft und ein Polymer im erwarteten Größenbereich erhalten wird (Abbildung 4.14). Zum Vergleich ist außerdem die GPC-Analyse des PEG-Monomers **92** abgebildet, welche für spätere Block-Co-Polymer-Synthesen zur Kontrolle von nicht reagierten PEG-Verbindungen dienen soll.

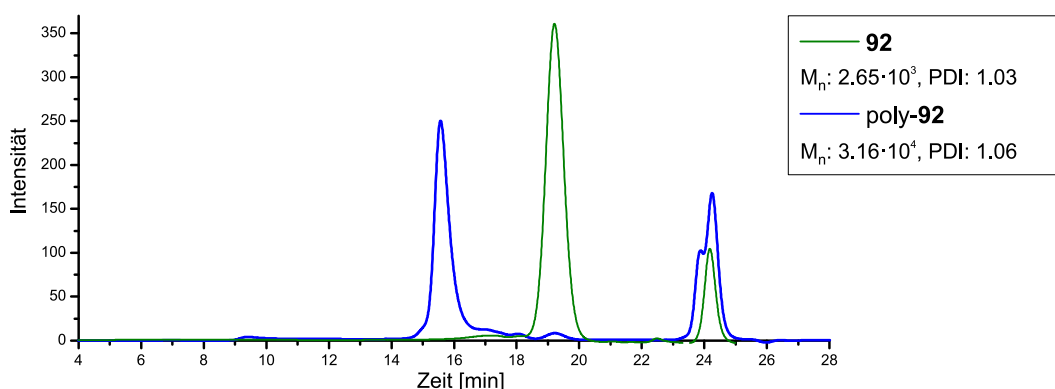
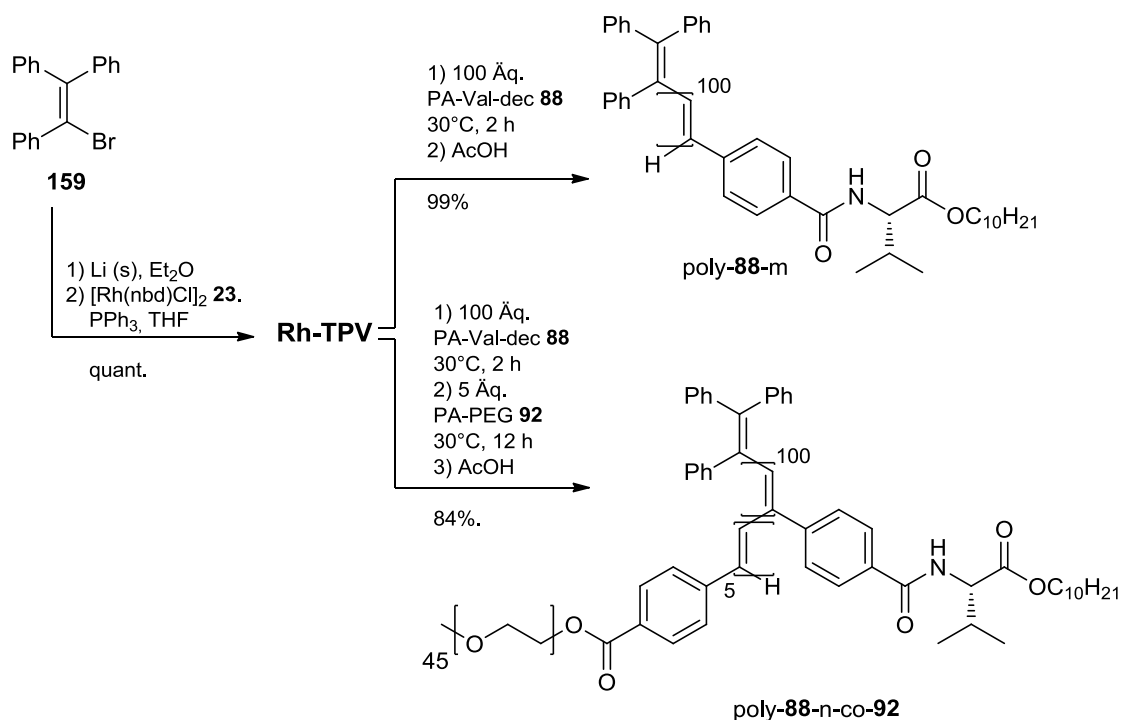


Abbildung 4.14: GPC-Analyse des PEG-Monomers **92** und des PPA-PEG-Homopolymers poly-**92**. Theoretisches Molekulargewicht des PEG-Polymers:  $4.26 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Bei 19.2 min. findet sich das charakteristische Signal für nicht-reagiertes PA-PEG **92**.

Polymerisiert man das PA-Val-dec **88** Monomer als ersten Polymerblock und verwendet ein PEG-funktionalisiertes Phenylacetylen als zweites Monomer, sollte auf diese Weise eine Bildung des amphiphilen Block-Co-Polymers möglich sein. Die Reihenfolge wurde deswegen so gewählt, da die Bildung von poly-**88** unter vollständigem Monomerumsatz erfolgt und dabei Polymere mit enger Polydispersität erhalten werden. Bei einer Polymerisation von PA-PEG-2000 **92** werden auch nach längerem Rühren unverbrauchte Monomerreste mittels GPC detektiert. Bei einer umgekehrten Reihenfolge könnte dadurch ein statistisches Co-Polymer gebildet werden. Diese Vorgehensweise ist in Schema 4.30 dargestellt. Als erstes wird ausgehend von TPV-Br **159** unter Standardbedingungen der Rh-TPV-Komplex gebildet. Mit diesem Komplex werden zwei Polymerisationen von jeweils 100 Äq. des Monomers **88** gestartet. Nach zwei Stunden Reaktionszeit wird ein Polymerisationsversuch, welcher als Kontrolllexperiment dient, mit AcOH gequencht und der zweite mit 5 Äq. des Monomers PA-PEG-2000 **92** versetzt. Nach 12 Stunden wird auch dieser mit AcOH gequencht und aufgearbeitet.



Schema 4.30: Durchführung einer Block-Co-Polymer-Synthese unter sukzessiver Monomer Zugabe – Weg-C.

Ein erstes Indiz für eine erfolgreiche Polymerisation liefert die Löslichkeit der Polymere. Während das Polymer poly-88-m problemlos durch das Fälln in Methanol aufgereinigt werden kann, ist das Polymer poly-88-n-co-92 in Methanol vollständig löslich. Die Aufreinigung erfolgt hier durch das Fälln in PE.

Beide Polymere wurden mittels GPC (Abbildung 4.15) und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (Abbildung 4.16) untersucht. Durch den Kontrollversuch poly-88-m kann bestätigt werden, dass die Bildung des Rh-TPV Komplexes erfolgreich war und das Monomer 88 kontrolliert polymerisiert wurde. Im Vergleich dazu besitzt das poly-88-n-co-92 ein etwas höheres Molekulargewicht und es wird kein nicht-gebundenes PEG (kein Signal bei 19.2 min) detektiert. In Kombination mit dem NMR-Spektrum, welches das gewünschte Intensitätsverhältnis zwischen den Methoxy-Gruppen des PEGs und den Methylresten der Val-decyl Seitenketten von 15:900 liefert und der Methanollöslichkeit des Polymers kann bestätigt werden, dass eine erfolgreiche Bildung eines amphiphilen Block-Co-Polymers stattgefunden hat.

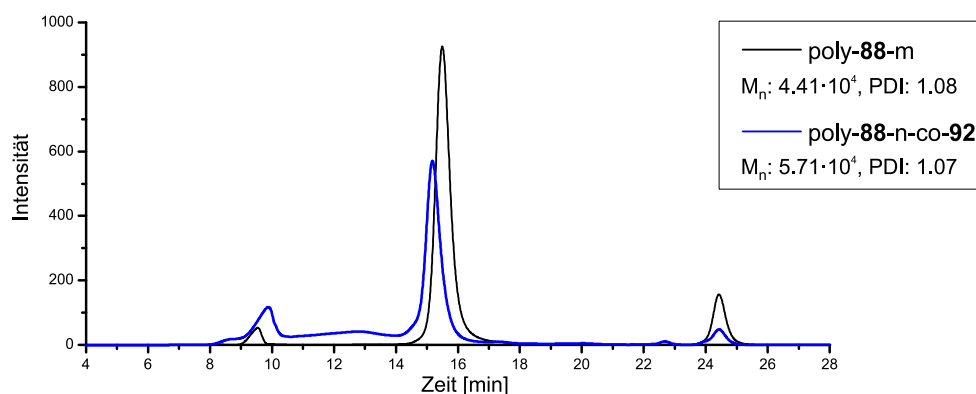


Abbildung 4.15: Vergleich der GPC-Analysen zwischen poly-**88-m** und poly-**88-n-co-92**. Theoretisches Molekulargewicht des Homo-Polymers beträgt  $3.86 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

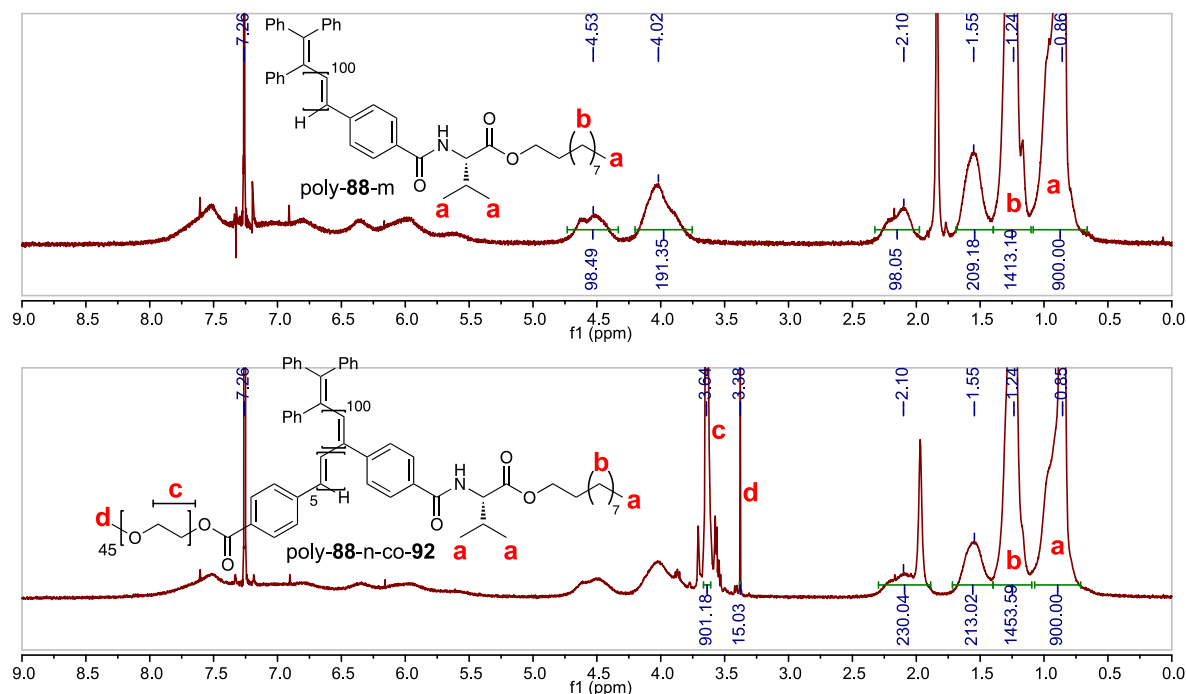
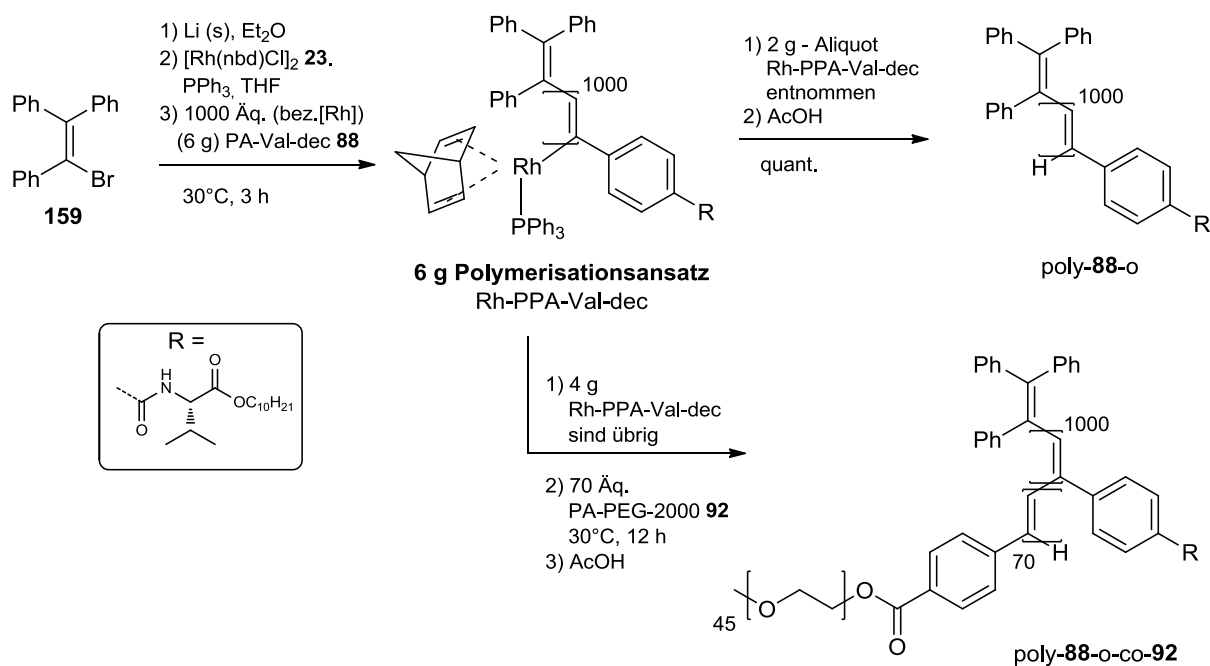


Abbildung 4.16:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (300 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ) von poly-**88-m** (oben) und von poly-**88-n-co-92** (unten), welches die erwarteten Integral-Verhältnisse zwischen den beiden Blöcken besitzt und damit die erfolgreiche Bildung eines Block-Co-Polymers bestätigt.

Da es sich hierbei um einen kleinen Testansatz von nur 200 mg handelt wurde der Versuch in einem größeren Maßstab mit angepassten Reaktionsbedingungen wiederholt. Bezugnehmend auf Literatur<sup>[7]</sup> wurde auch die Anzahl der Wiederholungseinheiten in den Blöcken erhöht. In Schema 4.31 ist die Reaktionssequenz zur Herstellung des Homo- und des Block-Polymers gezeigt. Nach der Erzeugung des Vinyl-Rhodium-Komplexes wurden 6 g des Monomers PA-Val-dec **88** in einem Reaktor polymerisiert (der Aufbau und die genaue Durchführung von Polymerisationen in einem Reaktor werden in Abschnitt 4.5 vorgestellt). Um nun bestimmt

\_\_\_\_\_



Schema 4.31: Durchführung einer angepassten Block-Co-Polymer-Synthese im Gramm-Maßstab unter sukzessiver Monomer-Zugabe – Weg-C.

Die gewonnenen Polymermassen ergaben 2.22 g für das Homo-Polymer poly-**88-o** und 2.68 g für das Block-Co-Polymer poly-**88-o-co-92** (großer Ausbeuteverlust durch die aufwändige Aufreinigung des amphiphilen Polymers, dieses ist vollständig in Methanol löslich). Damit wurde effektiv etwas mehr von der Lösung poly-**88-o** herausgenommen, was sich später in einem anderen Verhältnis zwischen Val-dec und PEG äußern sollte. Beide Polymere wurden mittels GPC untersucht (Abbildung 4.17). Wie erwartet weist auch hier das Block-Co-Polymer poly-**88-o-co-92** ein etwas größeres Molekulargewicht im Vergleich zum Homopolymer poly-**88-o** auf und es kann kein nicht-umgesetztes PA-PEG-Monomer **92** detektiert werden.

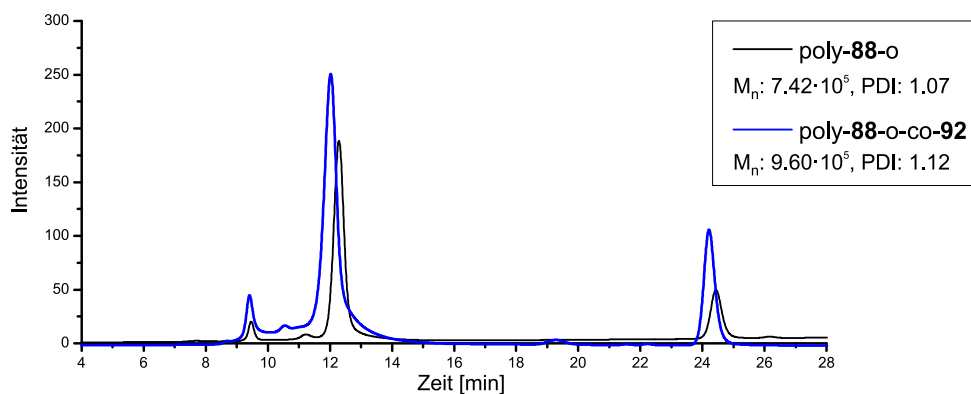


Abbildung 4.17: Vergleich der GPC-Analysen zwischen Homo-Polymer poly-**88-o** und Block-Co-Polymer poly-**88-o-co-92**. Theoretisches Molekulargewicht des Homo-Polymers beträgt  $3.86 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 4.18) des Block-Co-Polymers weist wie erwartet einen höheren Anteil an PEG-Signalen bezüglich der Methylsignale auf, da eine größere Menge des Homopolymers entnommen wurde. Dennoch kann anhand der Integrale ein Verhältnis von TPV : Val-dec : PEG zu 1 : 1000 : 100 bestimmt werden, was bei einer solchen Polymergröße und der Anzahl an funktionellen Gruppen ein sehr gutes Ergebnis ist.

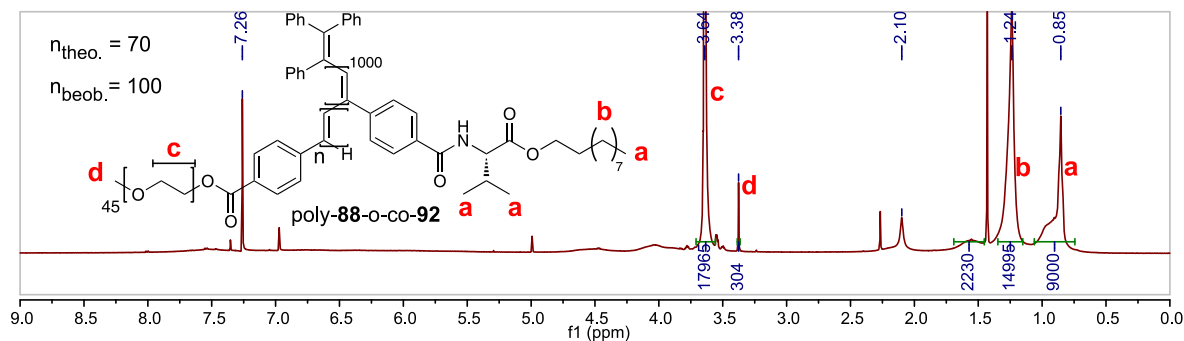


Abbildung 4.18:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ) von poly-**88-o-co-92**. Das Integral-Verhältnis der Methylsignale und der Methoxysignale ergibt eine effektive Polymerisation von 1 : 1000 : 100 (TPV : PA-Val-dec : PA-PEG) Wiederholungseinheiten.

Da das amphiphile Polymere poly-**88-o-co-92** für die Verwendung in einer potentiellen asymmetrischen mizellaren Katalyse konzipiert wurde, sind für weitere Arbeiten folgende Untersuchungen von großem Interesse:

- Beeinflusst der hydrophile Block die helikale Konformation des hydrophoben Blocks?
- Erfolgt eine Aggregation des Co-Polymers in einem wässrigen Medium zu mizellaren Überstrukturen?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurde als erstes der COTTON-Effekt von poly-**88-o-co-92** mittels CD-Spektroskopie überprüft. Durch die Temperaturabhängigkeit der Messung wird außerdem die Stabilität der helikalen Konformation des Polymers untersucht (Abbildung 4.19,a). Der erste COTTON-Effekt (lokales Maximum bei 360 nm) ist bei allen Temperaturmessungen deutlich ausgeprägt, was auf eine stabile Polymerhelix hindeutet.

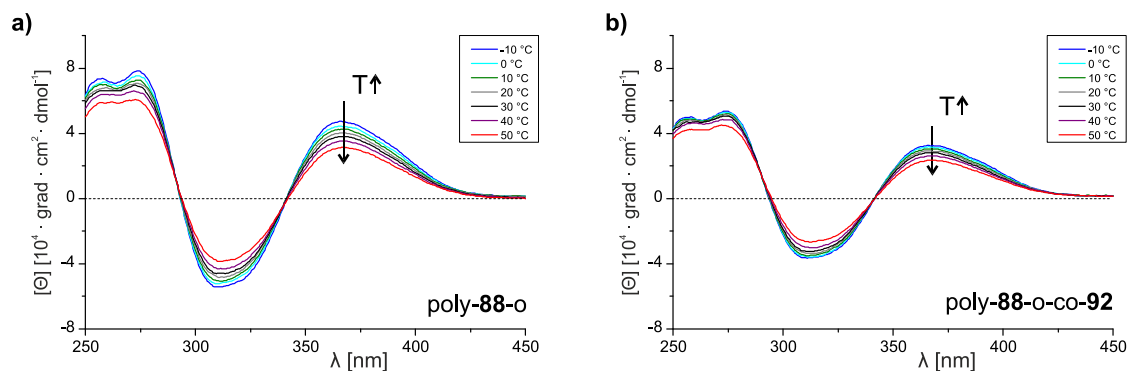


Abbildung 4.19: Temperaturabhängige CD-Spektren in  $\text{CHCl}_3$  von poly-**88-o** (a) und poly-**88-o-co-92** (b).

Das Aggregationsverhalten in wässrigen Medien wurde mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) untersucht. Dabei wurden 20 mg des Polymers in 20 mL THF (1 mg/mL) gelöst und damit Proben mit unterschiedlichen Wasser : THF Verhältnissen hergestellt (Tabelle 4.4). Die Proben wurden ohne weitere Zusätze, nur durch Schütteln in Schnappdeckelgläsern, homogenisiert. Bei den Proben #1 und #2 ist das Polymer ausgeflockt, wohingegen die Proben #3 - #5 eine trübe, seifenartige Lösung ohne Niederschlag ausbildeten. Die Letztgenannten wurden mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht.

Tabelle 4.4: Zusammensetzung der wässrigen Polymer Proben von poly-**88-o-co-92** zur Untersuchung des Aggregationsverhaltens mittels DLS.

poly- <b>88-o-co-92</b> Probe-#	Verhältnis $\text{H}_2\text{O}:\text{THF}$	$\text{H}_2\text{O}$ Volumen [mL]	THF Volumen [mL]	Polymer- menge [mg]	Aussehen der Probe
1	1 : 9	0.3	2.7	2.7	ausgefallen
2	1 : 4	0.3	1.2	1.2	ausgefallen
3	1 : 1	1	1	1	trübe "Lösung"
4	4 : 1	1.2	0.3	0.3	trübe "Lösung"
5	9 : 1	2.7	0.3	0.3	trübe "Lösung"

In Abbildung 4.20 sind die Ergebnisse der DLS-Messungen der Proben #3 - #5 dargestellt. Die symmetrischen und schmalen Signale der Proben #3 und #4 deuten auf das



Vorhandensein von kugelförmigen Partikeln hin. Bei der Probe #5 scheint die Aggregation gestört zu sein, was durch die Schulter gekennzeichnet ist.

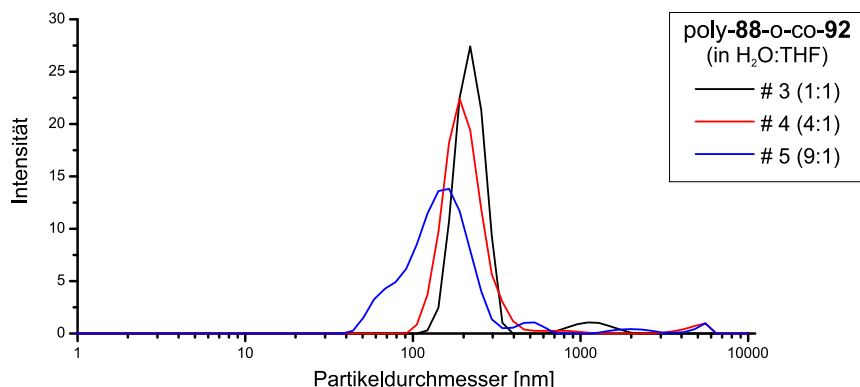


Abbildung 4.20: DLS-Untersuchung der Polymer-Proben von poly-88-o-co-92 in unterschiedlichen Wasser : THF-Verhältnissen.

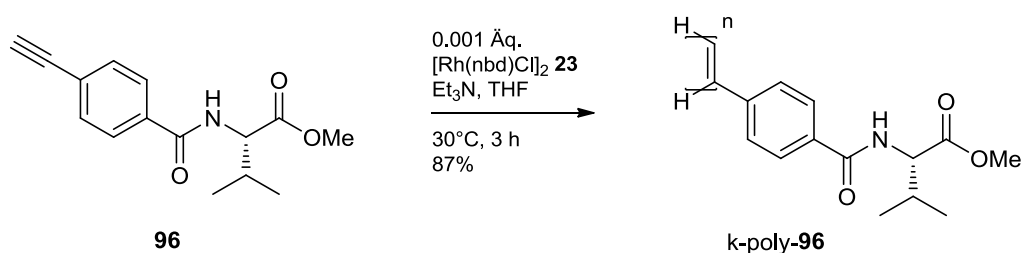
Der ermittelte Partikeldurchmesser der jeweiligen Probe entspricht aber nicht dem realen Wert, da bei keiner Probe die Dichte der Lösung bestimmt wurde. Stattdessen wurde für die erstmalige Evaluierung dieses Systems ein tabellarischer Wert für eine wässrige Polystyrol Suspension ausgewählt. Dies hat jedoch nur eine Auswirkung auf die ermittelte Partikelgröße und nicht auf die zweifelsfreie Tatsache, dass Partikeln in einem Wasser : THF-Gemisch ausgebildet werden.

In Kombination mit den Ergebnissen aus der GPC-Untersuchung, der CD- und der NMR-Spektroskopie kann abschließend gesagt werden, dass das Ziel zur Herstellung von amphiphilen Block-Co-Polymeren auf Polyphenylacetylen-Basis für eine potentielle asymmetrische mizellare Katalyse erreicht wurde. Da in einer Scale-up-Reaktion etwas mehr als 2.5 g des Polymers hergestellt werden konnten, ist nun genug Substanz für weitere Untersuchungen, wie zum Beispiel die Bestimmung der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) mittels Fluoreszenzspektroskopie oder der eigentlichen Katalyse-Versuche in wässrigen Medien, vorhanden. Sollte sich herausstellen, dass die verwendeten Monomer-Verhältnisse nicht vorteilhaft sind, so können diese – bedingt durch die hohe Polymerisationskontrolle – beliebig angepasst werden. Dieser Fakt unterstreicht noch einmal die Stärke dieser Route und der Rh-TPV-Polymerisationsmethode.

### 4.3 Teil B - Einfluss der Alkyllänge auf die Helix-Stabilität bei PPA-Val-Alkylestern

In diesem Kapitel werden die chiroptischen Eigenschaften und das LLC-Phasen Verhalten von Valin-substituierten Polyphenylacetylenen mit unterschiedlich langen Alkylestern in der Seitenkette untersucht.

Dieses Thema hat sich aus der Fragestellung entwickelt, welchen Einfluss der Decyl-Rest auf die Stabilität der helikalen Konformation des Polymers PPA-Val-dec poly-**88** ausübt. Dazu wurde das literaturbekannte Polymer PPA-Val-Methyl<sup>[84]</sup> k-poly-**96** mittels einer Rh/Et<sub>3</sub>N-initiierten Polymerisation hergestellt und analysiert (Schema 4.32). Die Methode der Rh/Et<sub>3</sub>N-Polymerisation wurde verwendet, da zum Zeitpunkt der Fragestellung die Polymerisation mittels Rh-TPV noch nicht etabliert war.



Schema 4.32: Rhodium-Et<sub>3</sub>N-initiierte Polymerisation von PA-Val-Me **96** zum Polymer k-poly-**96**.

Die Untersuchung der chiroptischen Eigenschaften mittels CD Spektroskopie ergab eine Inversion der helikalen Konformation in einem Temperaturbereich zwischen -10°C und +10°C (Abbildung 4.21). Bei weiterem Erhitzen konnte ein Abfall der molaren Elliptizität im gesamten Wellenlängenbereich beobachtet werden.

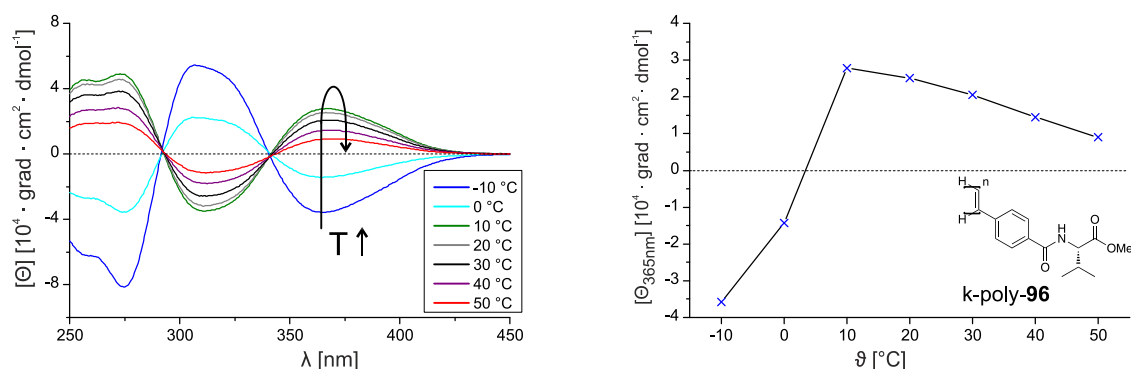
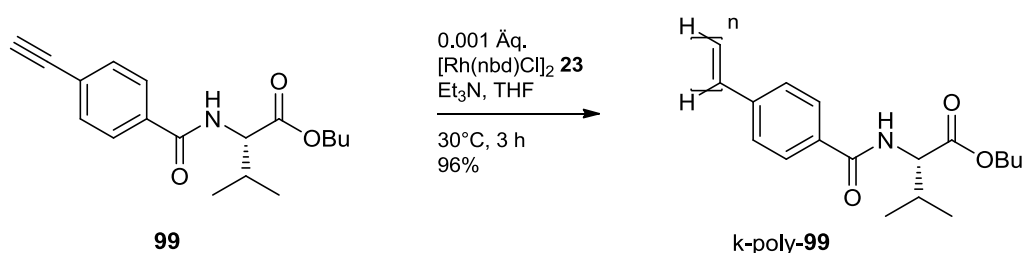


Abbildung 4.21: Links: Temperaturabhängiges CD-Spektrum von k-poly-**96** in CHCl<sub>3</sub>. Rechts: Verlauf der temperaturabhängigen molaren Elliptizität von k-poly-**96** bei 365 nm.

Zur Verdeutlichung der helikalen Inversion und der Helixlabilität ist in Abbildung 4.21 (rechts) das jeweilige Maximum der molaren Elliptizität bei 365 nm (1. COTTON-Effekt) bei der entsprechenden Temperatur dargestellt. Obwohl eine sehr umfangreiche Untersuchung über das helikale Verhalten dieses Polymers bei verschiedenen Lösungsmitteln von der Arbeitsgruppe CHEUK *et al.*<sup>[41b]</sup> durchgeführt wurde, ist dieses Temperaturverhalten des Polymers k-poly-**96** in Chloroform jedoch nicht literaturbekannt.

Zur Beantwortung der Frage, ob eine Alkylkette mittlerer Länge die konfigurative Stabilität von poly-**88** aufweist, wurde als nächstes das Polymer PPA-Val-Butyl k-poly-**99** ebenfalls mittels Rh/Et<sub>3</sub>N hergestellt und analysiert (Schema 4.33).



Schema 4.33: Rhodium-Et<sub>3</sub>N-initiierte Polymerisation von PA-Val-Bu **99** zum Polymer k-poly-**99**.

Dessen temperaturabhängiges CD-Spektrum in Chloroform ist nahezu identisch zum Vergleichs-Polymer PPA-Val-dec k-poly-**88**<sup>[135]</sup> (Abbildung 4.22). Somit zeigt die chiroptische Eigenschaft, dass ein Butyl-substituiertes PPA-Val-Alkyl einen nahezu identischen stabilisierenden Einfluss auf die helikale Konformation ausübt, wie ein Decyl-Substituent.

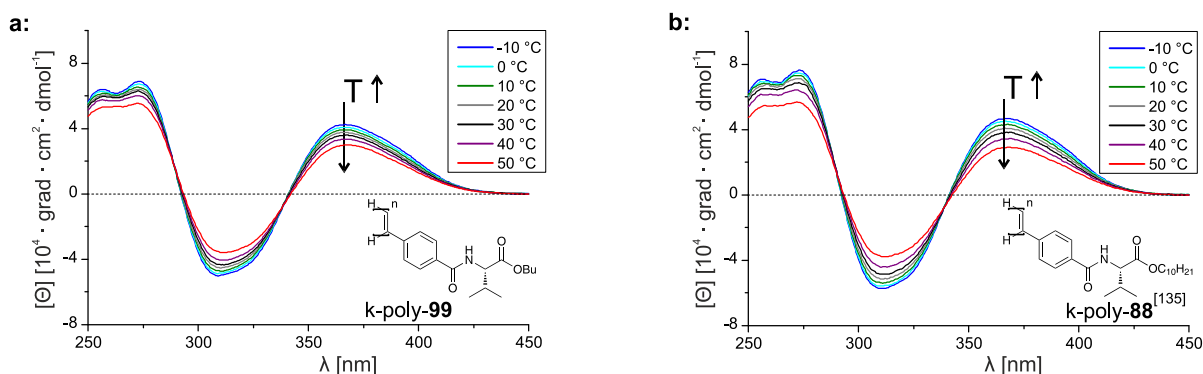
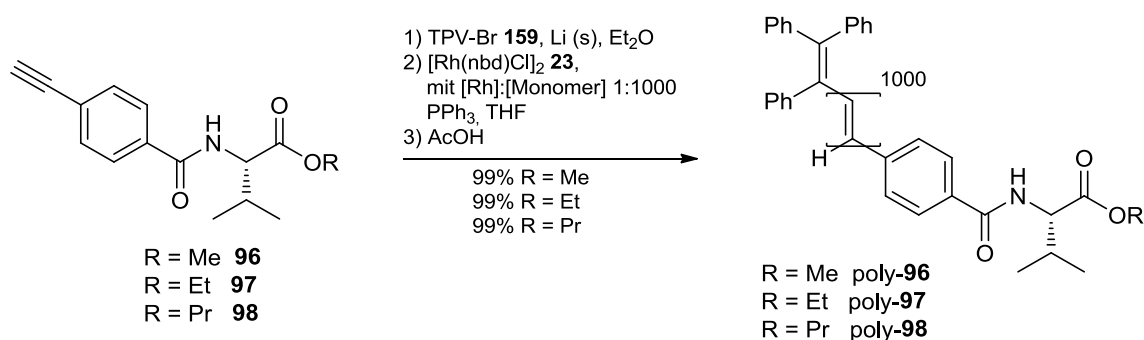


Abbildung 4.22: Temperaturabhängige CD-Spektren in CHCl<sub>3</sub> von **a:** PPA-Val-Bu k-poly-**99** und **b:** PPA-Val-dec k-poly-**88**<sup>[135]</sup>.

Hieraus leitet sich jedoch die Frage ab, ab welcher Kettenlänge der Zusammenbruch der konfigurativen Stabilität erfolgt.

Zum Zeitpunkt dieser Fragestellung war die Rhodium-TPV-initiierte Polymerisation von Aminosäure-substituierten Phenylacetylenen vollständig etabliert und wurde für die Herstellung der genannten Polymere verwendet. Gleichzeitig wurde das Rh-TPV-katalysierte Polymer PPA-Val-Methyl poly-**96** hergestellt, um einen möglichen Einfluss einer breiten Molekulargewichtsverteilung - was bei Polymeren einer Rh/Et<sub>3</sub>N-initiierten Polymerisation der Fall ist - auf die Stabilität der helikalen Konformation auszuschließen. In Schema 4.34 sind die Polymerisationsbedingungen der besagten Reaktionen dargestellt. In allen Fällen wurde ein Initiator-Monomer-Verhältnis von 1:1000 gewählt, um die Vergleichbarkeit untereinander zu gewährleisten.



Schema 4.34: Rh-TPV-initiierte Polymerisationen zur Herstellung von PPA-Val-Me poly-**96**, PPA-Val-Et poly-**97** und PPA-Val-Pr poly-**98**.

In Abbildung 4.23 sind die temperaturabhängigen CD-Spektren der oben gezeigten Polymere und ein Vergleichsspektrum des Polymers PPA-Val-dec poly-**88**-u (Rh-TPV-initiiert, die Synthese wird in Kapitel 4.5.1 vorgestellt) dargestellt. Interessanterweise weist nun das Polymer PPA-Val-Me poly-**96** keine temperaturabhängige Inversion der helikalen Konformation auf. Im Vergleich zu anderen Polymeren ist der Abfall der molaren Elliptizität mit steigender Temperatur jedoch am stärksten ausgeprägt. Dieser Befund lässt vermuten, dass die kontrollierte Polymerisationsart ein Polymerrückgrat mit scheinbar keinen oder weniger „Störstellen“ erzeugt, wodurch von vornherein die thermodynamisch günstigere Konformation des Polymers vorliegt. Dieser Punkt wird später in Abschnitt 4.5 wieder aufgegriffen. Dennoch kann mit Sicherheit bestätigt werden, dass mit fallender Alkylänge die helikale Stabilität mit steigender Temperatur in Chloroform abnimmt. Dieser Trend ist in Abbildung 4.24 gezeigt. Dabei ist das Maximum der molaren Elliptizität des 1. COTTON-Effektes ( $[\Theta]_{\max}$  bei 365 nm) der vier Polymere für den gemessenen Temperaturbereich dargestellt.

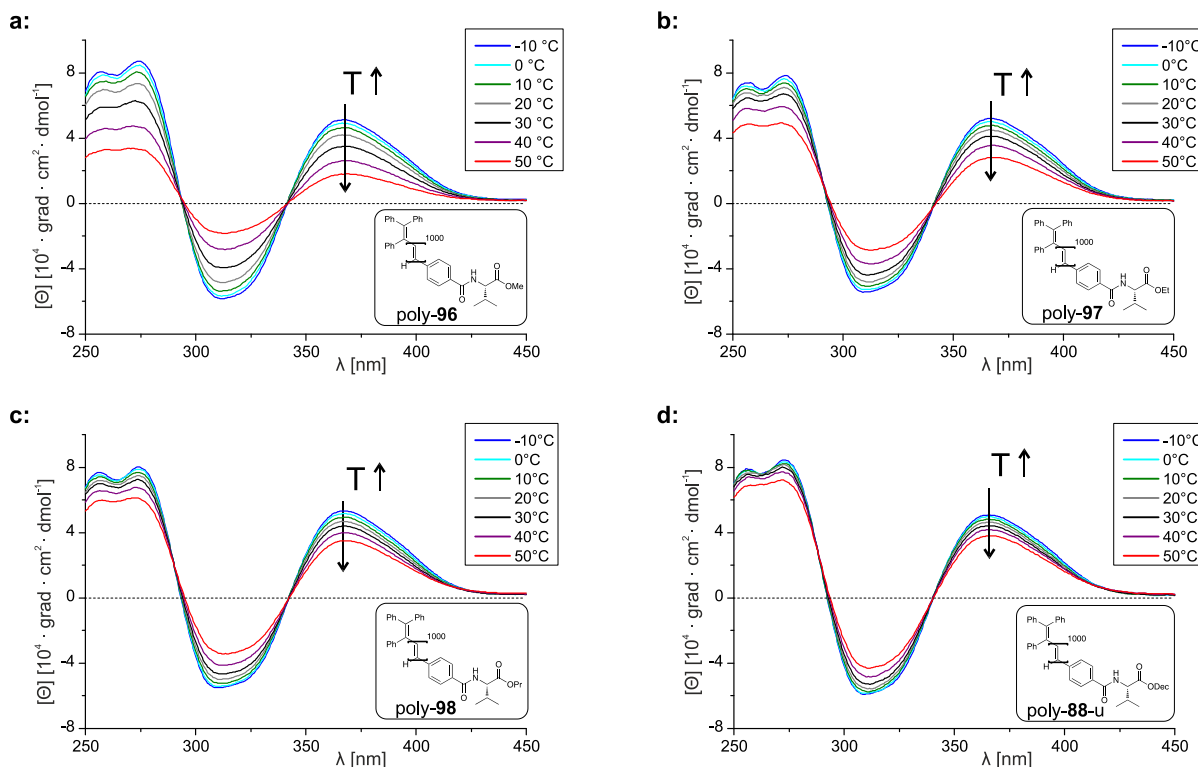


Abbildung 4.23: Temperaturabhängige CD-Spektren in  $\text{CHCl}_3$  von Polymeren aus der Rh-TPV-Katalyse. **a:** PPA-Val-Me poly-**96**, **b:** PPA-Val-Et poly-**97**, **c:** PPA-Val-Pr poly-**98** und **d:** als Referenz das Rh-TPV initiierte Polymer PPA-Val-dec poly-**88-u** (die Herstellung dieses Polymers wird in Abschnitt 4.5.1 gezeigt).

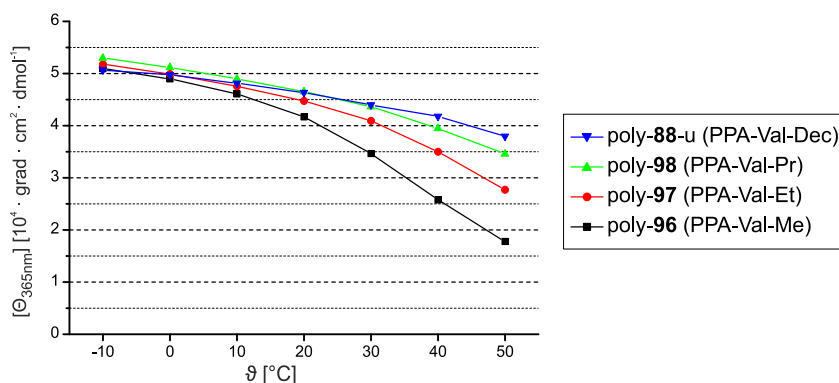


Abbildung 4.24: Temperaturabhängiger Verlauf der molaren Elliptizität bei 365 nm (1. COTTON-Effekt) der Polymere poly-**96**, poly-**97**, poly-**98** und poly-**88-u**. Werte entnommen aus den CD-Spektren der Abbildung 4.25.

Betrachtet man in Abbildung 4.25 die GPC-Analysen der PPA-Val-Alkyl-Polymere, so weisen die Polymeren aus der Rh/ $\text{Et}_3\text{N}$ -Katalyse (rote Chromatogramme) sehr breite Signale auf und alle Chromatogramme der Polymere aus der Rh-TPV-Katalyse (blaue Chromatogramme) zeigen mindestens drei sehr scharfe Signale.

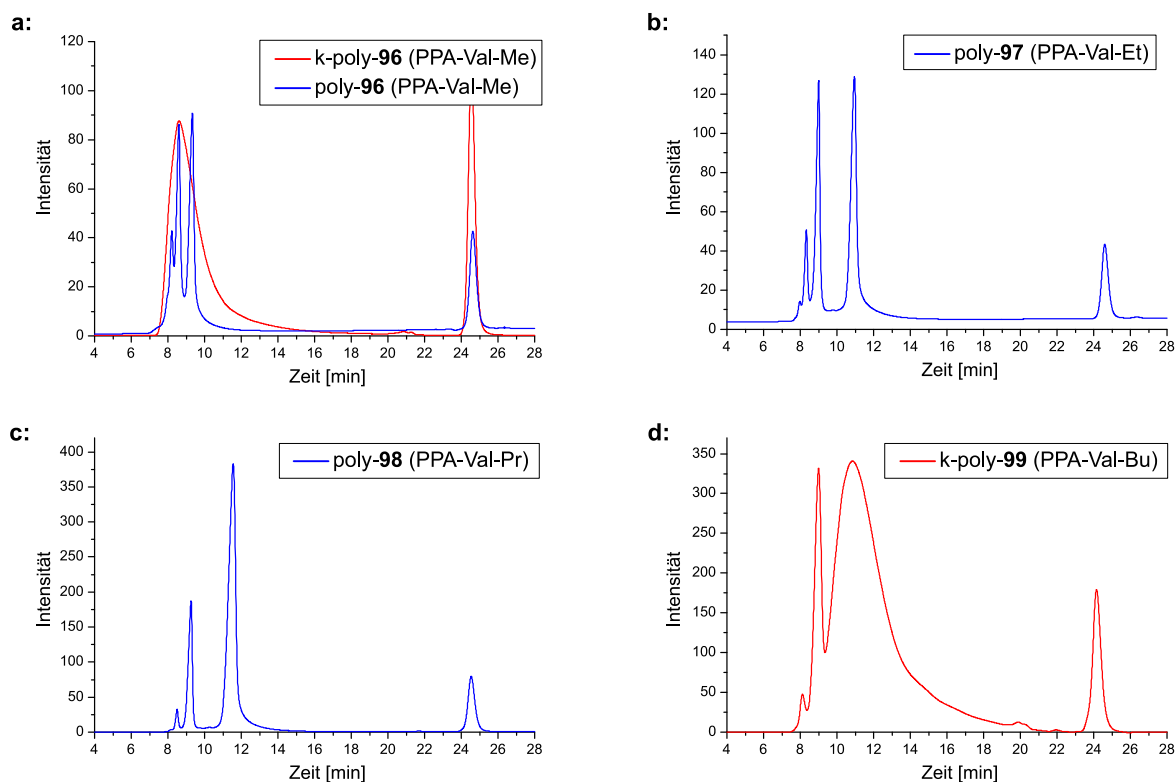


Abbildung 4.25: GPC-Analysen der PPA-Val-Alkyl-Polymere mit THF als Eluent. Chromatogramme der Polymere aus der Rh-Et<sub>3</sub>N-Katalyse sind rot und aus der Rh-TPV-Katalyse blau dargestellt.

Eine trimodale Verteilung ist in der Regel ein Indiz für eine nicht kontrollierte Polymerisation. Dass das bei allen drei Polymeren der Fall ist, ist jedoch kritisch zu betrachten. Da diese Polymere im Vergleich zu PPA-Val-dec poly-88 (vgl. Abschnitt 4.5.1) polarer sind, könnte eine Wechselwirkung mit dem GPC-Säulenmaterial der Grund für diese Polymermassenverteilung sein. Aus diesem Grund wurde zur Minimierung dieser Wechselwirkungen im Arbeitskreis REHAHN eine GPC-Analyse mit DMF als Eluent durchgeführt. Abbildung 4.26 zeigt das Chromatogramm des Polymers PPA-Val-Et poly-97. Die rote Kurve zeigt das Signal des UV-Detektors, die grüne Kurve das des Refraktometers. Die graue-Kurve zeigt den vorherrschenden Pumpendruck während der Chromatographie. Durch den nahezu konstanten Verlauf der grauen Kurve zwischen 10 und 35 Minuten kann bestätigt werden, dass keine Wechselwirkung zwischen dem Polymer und der stationären Phase stattgefunden hat. Gleichzeitig zeigen die beiden Detektoren das Vorhandensein einer monomodalen Molekulargewichtsverteilung. Daraus kann geschlossen werden, dass die in Abbildung 4.25 gezeigten Effekte auf Messartefakte (für die gezeigten Polymere) durch die Verwendung von THF als GPC-Eluent zurückzuführen sind. Eine Umstellung aller GPC-

Messungen mit DMF als Eluent ist allerdings nicht möglich, da z.B. PPA-Val-dec poly-**88** darin sehr schlecht löslich ist.

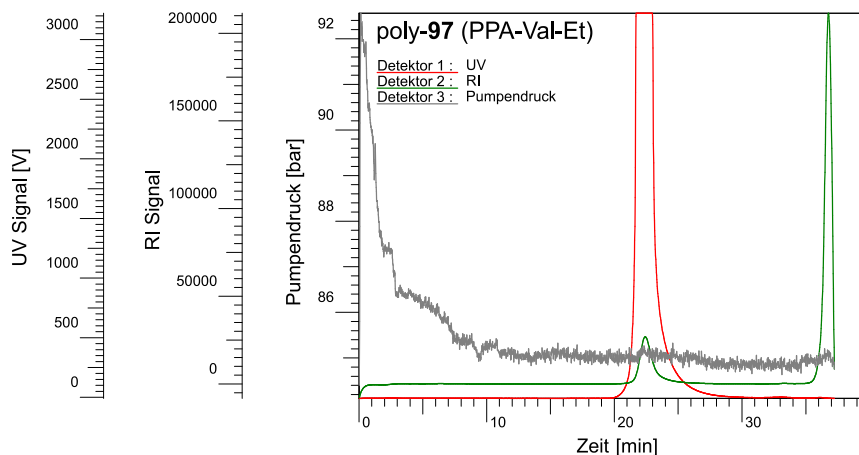


Abbildung 4.26: GPC-Analyse des Polymers PPA-Val-Et poly-**97** mit DMF als Eluent.

Der Einfluss der Alkyllänge von poly-**96**, poly-**97** und poly-**98** auf die helikale Stabilität wurde schließlich auch durch die Messung anisotroper NMR-Parameter untersucht. Die Ausbildung einer flüssig-kristallinen Phase erfordert unter anderem das Vorhandensein von starren, stäbchenförmigen Mesogenen. Dabei korreliert die Anisotropie einer LLC-Phase mit der Starrheit des Mesogens und somit mit der Stabilität eines helikal-chiralen Polymers (bei konstanter Temperatur und Konzentration) (siehe Abschnitt 2.1.3.2). Aus diesem Grund wurden LLC-Phasen aus den oben gezeigten Polymeren in  $\text{CDCl}_3$  hergestellt und die temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung im  $^2\text{H}$ -NMR des Lösungsmittelsignals gemessen. Es wird primär auch nicht die Größe der Aufspaltung, sondern der Verlauf über den gemessenen Temperaturbereich verglichen. In Abbildung 4.27 sind die Verläufe der Quadrupolaufspaltung für die Polymere poly-**97** und poly-**98** dargestellt.

Für das Polymer PPA-Val-Me poly-**96**, unabhängig von der Polymerisationsmethode, konnte kein aussagekräftiges Spektrum erhalten werden, da nahezu alle Messungen sehr breite anisotrope Signale mit isotropen Restsignalen aufwiesen. Dieser Befund korreliert mit dem temperaturabhängigen Verhalten dieses Polymers bei der CD-Spektroskopie und deutet auf eine starke Labilität der Polymerhelix hin. Aber auch das Polymer poly-**97**, welches oberhalb von 300K irreversibel den anisotropen Charakter verliert und zudem einen ungewöhnlichen Verlauf der Quadrupolaufspaltung im Bereich zwischen 250K und 270K aufweist, scheint noch zu viel Dynamik zu besitzen. Ab einer Alkyl-Länge von  $C \geq 3$  (PPA-Val-Pr poly-**98**) wird aber ein stabiles und reversibles LLC-Phasen-Verhalten beobachtet.

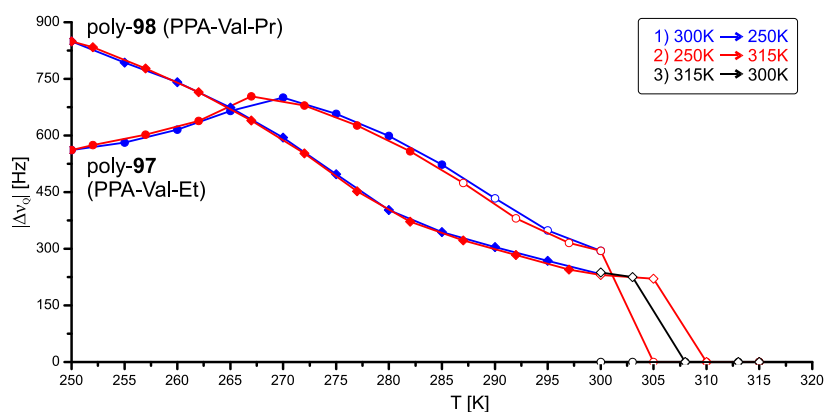


Abbildung 4.27: Temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals  $\text{CDCl}_3$  in 20%igen (w/w) LLC-Proben von PPA-Val-Et poly-97 (Kreis) und PPA-Val-Pr poly-98 (Karo) mit 20 min. Äquilibrationszeit. Ausgefüllte Symbole kennzeichnen ein vollständig anisotropes Signal, nicht ausgefüllte Symbole einen isotropen Anteil bei der  $^2\text{H}$ -NMR-Messung. Für genaue Messbedingungen siehe Abschnitt 6.6.2.

Diese Erkenntnis soll nicht zur Verwendung von neuen, Val-Alkyl funktionalisierten Phenylacetylenen als mögliche Alignment-Medien anregen. Es soll vielmehr den experimentellen Beweis dafür liefern, dass eine gewisse Alkylkettenlänge notwendig ist, um eine stabile Helix und damit eine stabile LLC-Phasen auszubilden. In Anbetracht der vorliegenden Parameter, nämlich Polymere aus einer kontrollierten Rh-TPV-Katalyse mit  $n=1000$  Wiederholungseinheiten, Untersuchung der chiroptischen Eigenschaften in Chloroform und Messung der Anisotropie von 20%igen (w/w) LLC-Phasen in  $\text{CDCl}_3$ , scheint dies ab einer Alkyllänge von  $C \geq 3$  der Fall zu sein.



## 4.4 Teil C - *tert*-Butyl endgruppenfunktionalisierte Polyphenylacetylene

### 4.4.1 Größenbestimmung der Polymere mittels NMR-Spektroskopie

Der Ursprung dieser Idee geht auf die Arbeiten von MASUDA *et al.* aus dem Jahr 1998 zurück.<sup>[154]</sup> Dabei wurde erstmals das Polymer poly-**161** mittels Rh-TPV hergestellt, wobei eine zweifach *N,N'*-Dimethylamin funktionalisierte Triphenylvinyl-Gruppe verwendet und als Endgruppe des Polymers poly-**161** nachgewiesen werden konnte. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die mittels GPC bestimmte Größe des Polymers mit dem errechneten Gewicht aus einem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abbildung 4.28) sehr gut übereinstimmt. Zur Berechnung des Gewichtes wurde ein relativer Vergleich des Endgruppen-Integrals mit dem Integral eines Monomer-Signals durchgeführt und damit die mittlere Wiederholungszahl bestimmt.

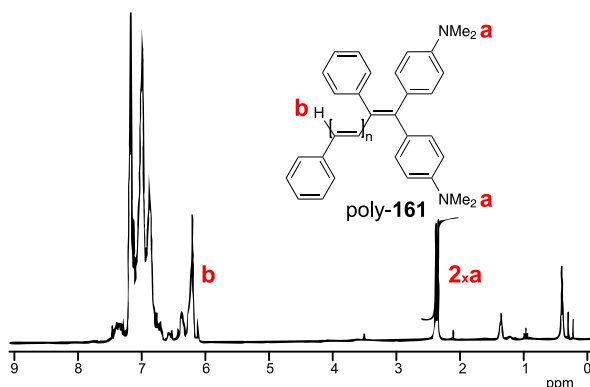


Abbildung 4.28: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (270 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) des Polyphenylacetylen poly-**161** mit n=20 und einer bis-*N,N'*-Dimethylamin-Endgruppe zur Größenbestimmung. Abbildung modifiziert nach Lit<sup>[154]</sup>.

Zunächst muss geklärt werden, warum die Polymer-Größenbestimmung mittels NMR-Spektroskopie so interessant ist und welche Voraussetzungen für eine korrekte Bestimmung der Polymergrößen gelten müssen.

Wie in Kapitel 2 gezeigt wurde, bildet ein *cis-transoidales* Polyphenylacetylen in einem geeigneten Lösungsmittel wie THF eine helikale Konformation aus und liegt dadurch stäbchenförmig vor. Bei der Polymergrößenbestimmung mittels GPC wird häufig ein Polystyrol-Standard verwendet, welches allerdings als *random coil* vorliegt. Da zur Ermittlung der Größe das hydrodynamische Volumen eines Polymers herangezogen wird, werden für stäbchenförmige Polymere verfälschte Werte ermittelt. Die Polymergrößenbestimmung mittels NMR-Spektroskopie liefert jedoch einen Mittelwert aus

der gesamten Probe. Für die Bestimmung korrekter Werte ist es daher zwingend erforderlich, dass eine monomodale Polymerverteilung mit einer möglichst kleinen Polydispersität vorliegt. Anderenfalls wird z.B. ein Mittelwert aus einer trimodalen Verteilung ermittelt, der nichts mit den Größen der jeweiligen Polymerpopulation zu tun hat. Eine andere Grundvoraussetzung der Polymergrößenbestimmung mittels NMR-Spektroskopie ist die fehlerfreie Integration der Signale in einem NMR-Spektrum. Daher sollte der TPV-Initiator solche funktionelle Gruppen tragen, welche in einem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum keine Überlagerung der erzeugten Signale mit den Signalen der Wiederholungseinheiten mit sich bringen. Die Verwendung von Silyl-funktionalisierten TPV-Initiatoren, welche in einem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum isolierte Signale um etwa 0.2 ppm liefern, ist demnach naheliegend (Abbildung 4.29). Inspiriert von der bis-Dimethylamin-TPV Endgruppe<sup>[154]</sup> sollte ein bis-TMS-TPV **162** Initiator hergestellt werden, welcher ein Protonenintegral von 18 liefert. Da jedoch bereits die Herstellung dieser einfachen Verbindung misslang, wurden die Synthesen von mehrfach TMS substituierten Initiatoren **163** und **164** nicht weiter verfolgt. Dabei stellt gerade die dreifach TTMSS-funktionalisierte Verbindung **164**, welche als Endgruppe ein Protonenintegral von 81 liefern würde, für die Polymergrößenbestimmung mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie die vielversprechendste Basis dar.

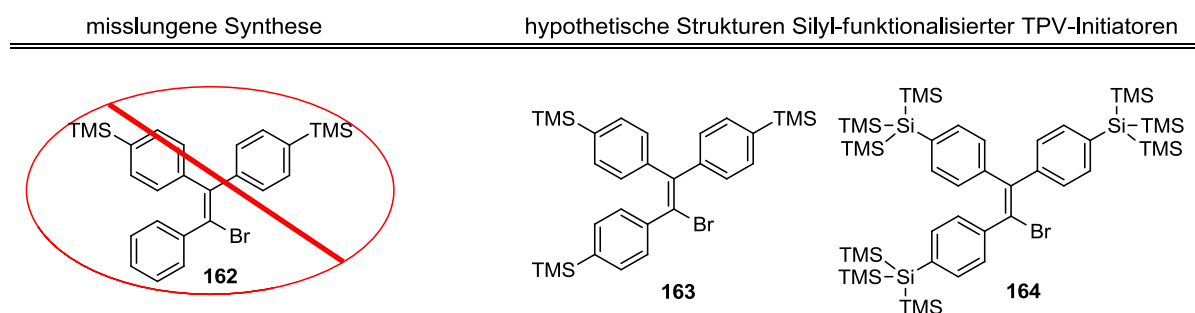
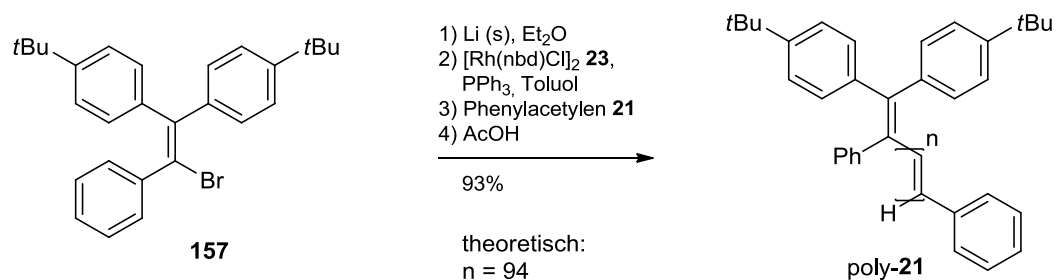


Abbildung 4.29: Misslungene Synthese der Verbindung **162** und weitere Überlegungen zur Herstellung von Silyl-funktionalisierter TPV-Initiatoren **163** und **164**.

In Anlehnung an die Struktur des TMS-Initiators **162** wurde in analoger Weise ein *tert*-Butyl funktionalisiertes TPV-Br **157** hergestellt und zu Testzwecken mit Phenylacetylen **21** polymerisiert (Schema 4.35).



Schema 4.35: Polymerisation von Phenylacetylen **21** (theoretisch 94 Äq.) mittels Rh und zweifach *t*-Bu-funktionalisiertem TPV **157**.

In Abbildung 4.30 (a) ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der TPV-Ausgangsverbindung **157** gezeigt. Deutlich zu sehen sind die beiden Singulets der bis-*t*Butyl-Gruppen bei 1.24 ppm und 1.35 ppm. Zwar sind die Singulets nach der Polymerisation auf 1.20 ppm und 1.22 ppm (Abbildung 4.30, c:) verschoben, können aber der Endgruppe zugeordnet werden.

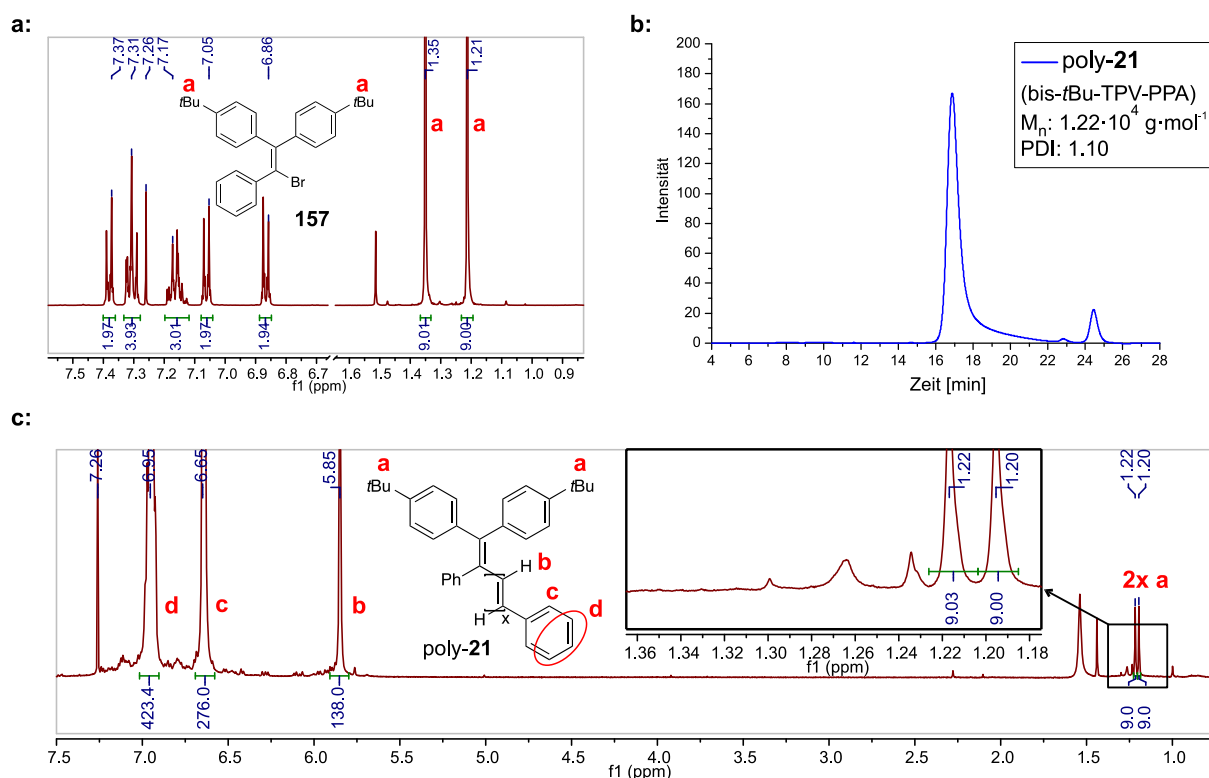
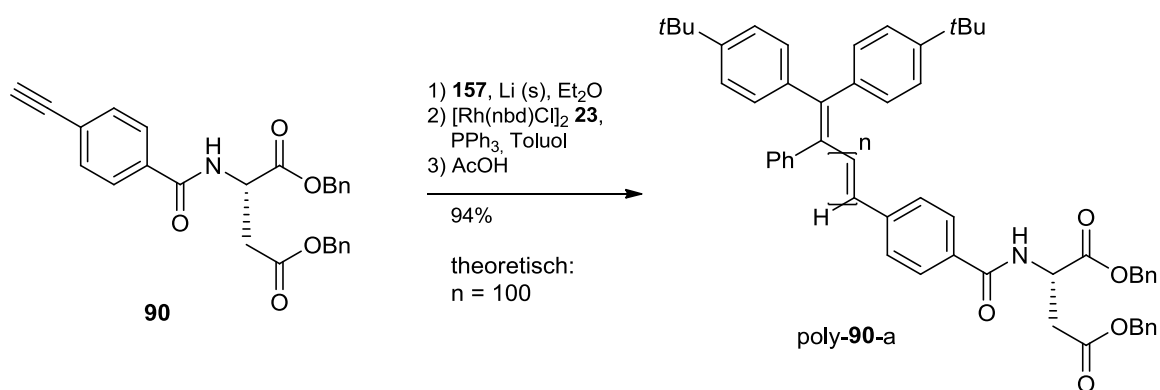


Abbildung 4.30: **a:** Ausschnitt aus einem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) des bis-*t*Bu-funktionalisierten Initiators **157**. **b:** GPC-Analyse des Polymers poly-**21** mit der bis-*t*Bu-Endgruppe. Theoretisches Molekulargewicht des Polymers: 9.96 · 10<sup>3</sup> g · mol<sup>-1</sup>. **c:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) des Polymers poly-**21** zur Bestimmung der mittleren Anzahl der Wiederholungseinheit.

Durch den Vergleich der Integrale von der Endgruppe mit dem Olefin-Proton der Hauptkette wird eine mittlere Wiederholungszahl von  $n=138$  ermittelt. Daraus kann das gemittelte Molekulargewicht des Polymers auf  $1.44 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  bestimmt werden. Aus der monomodalen Molekulargewichtsverteilung der GPC-Analyse (Abbildung 4.30, b:) wird ein zahlenmittleres Molekulargewicht von  $1.22 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ermittelt. Die daraus berechnete mittlere Wiederholungszahl beträgt  $n=116$ .

Zwar liefern beide Analysemethoden nicht den genauen Wert der verwendeten Monomer-Äquivalenten (der tatsächliche Ansatz einer 1:94 Polymerisation kann, bedingt durch präparative Schwankungen bei der Katalysatorzugabe, abweichen), diese sind jedoch noch akzeptabel. Somit kann behauptet werden, dass die Polymerisation ausgehend von dem bis-*t*Bu-Initiator **157** erfolgreich war und Polymergrößenbestimmung mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie einen recht guten Wert liefert.

Mit diesem Initiator wurde nun ein Aminosäure-funktionalisiertes Phenylacetylen polymerisiert. Da die *t*Bu Gruppen in einem  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum Signale bei 1.2 ppm liefern, entfallen alle gängigen Alkyl-substituierten Monomere. Stattdessen wurde das Benzyl-veresterte Monomer PA-Asp-Bn<sub>2</sub> **90** verwendet, welches in diesem Bereich keine Signale aufweist. Die Polymerisationsbedingungen sind in Schema 4.36 gezeigt.



Schema 4.36: Darstellung des bis-*t*Bu endgruppenfunktionalisierten Polymers **poly-90-a**.

Die GPC-Analyse des Polymers **poly-90-a** mit THF als Eluent ergab eine bimodale Polymerverteilung. Wie sich später in Abschnitt 4.5.2 zeigen wird, scheint es ein Artefakt der Polymerwechselwirkung mit der stationären Phase der GPC Säule zu sein, ähnlich der Beobachtung bei **poly-97** im vorherigen Kapitel. Aus diesem Grund wird die erste Bande zwischen 8-12 Minuten ignoriert und nur das zweite Signal betrachtet (Abbildung 4.31, oben). Die Umrechnung aus dem ermittelten  $M_n$  liefert eine Wiederholungszahl  $n = 156$ . In

Abbildung 4.31 (unten) ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Polymers poly-**90**-a gezeigt. Bereits hier fällt auf, dass das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, bedingt durch die Aminosäure-Funktionalisierung und die Benzylester (vergleiche Abbildung 4.30), sehr breite Signale aufweist. Die Singulets der beiden *t*Bu-Gruppen sind sehr schwach ausgeprägt, was den relativen Vergleich erschwert. Dennoch scheint hier die ermittelte Zahl der Wiederholungseinheiten mit  $n = 154$  (Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale von **a:c** in Abbildung 4.33) gut übereinzustimmen.

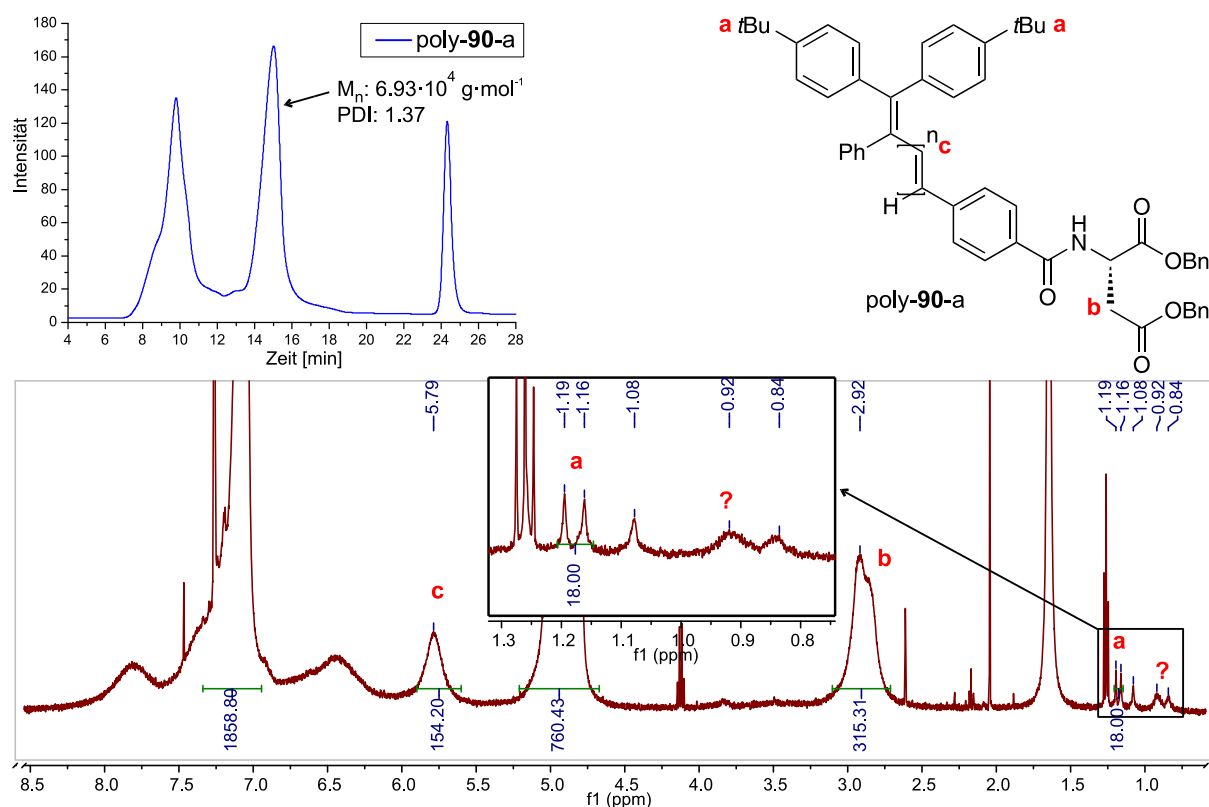
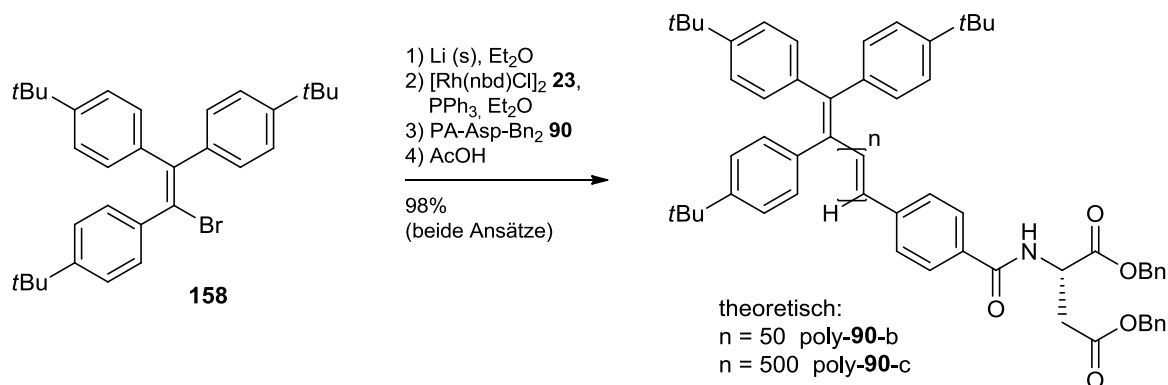


Abbildung 4.31: Oben: GPC-Analyse des Polymers poly-**90**-a. Theoretisches Molekulargewicht:  $4.45 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Unten:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ) zur Größenbestimmung des Polymers poly-**90**-a.

Bei poly-**90**-a handelt es sich auch um ein Testpolymer mit lediglich (theoretisch) 100 Wiederholungseinheiten. Polymere, welche nach REGGELIN *et al.*<sup>[9-10]</sup> als Alignmentmedien verwendet werden, besitzen in der Regel 500 bis 1000 Wiederholungseinheiten. Dieser Umstand würde natürlich den Messfehler von 18 Protonen der Endgruppe erheblich vergrößern. Aus diesem Grund wurde ein dreifach *t*Bu-substituiertes TPV-Br **150** hergestellt und ebenfalls zur Initiierung einer Polymerisation von PA-Asp-Bn<sub>2</sub> **90** verwendet (Schema 4.37).



Schema 4.37: Darstellung des tris-*t*Bu-endgruppenfunktionalisierten Polymers mit n = 50 (poly-**90-b**) und n = 500 (poly-**90-c**) Wiederholungseinheiten.

Die GPC-Analyse der Polymere poly-**90-b/c** ergab wieder eine bimodale bzw. eine trimodale Molekulargewichtsverteilung (Abbildung 4.32, links). Aus dem ermittelten zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  des theoretischen 50-mers poly-**90-b** kann die Wiederholungszahl auf n = 85 berechnet werden. Das zahlenmittlere Molekulargewicht  $M_n$  des 500-mers poly-**90-c** kann aufgrund der Polymergröße nicht bestimmt werden.

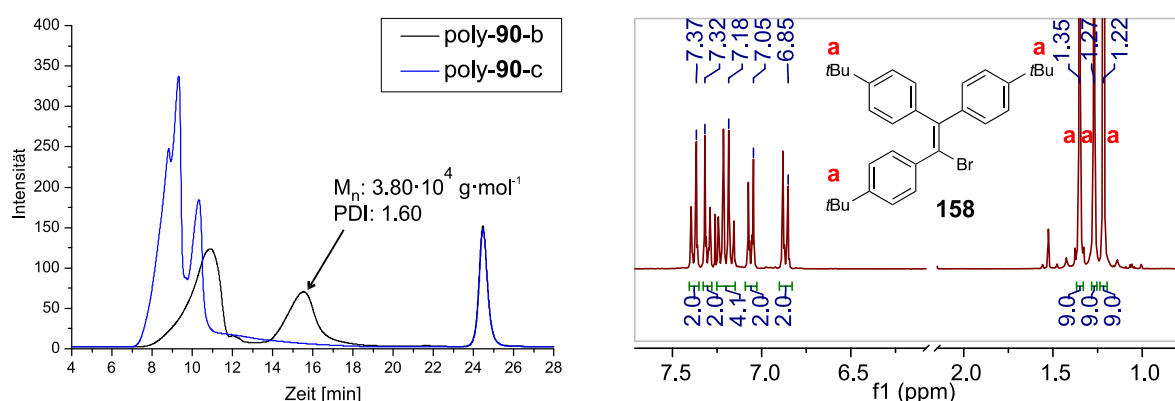


Abbildung 4.32: Links: GPC-Analyse der Polymere poly-**90-b** mit n = 50 und poly-**90-c** mit n = 500 Wiederholungseinheiten. Rechts: Ausschnitt aus einem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (300 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) des dreifach *t*Bu-funktionalisierten Initiators **158**.

In Abbildung 4.32 (rechts) ist außerdem ein Ausschnitt aus einem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Initiators **158** mit den drei Singulets der *t*Bu-Reste gezeigt. Bereits beim Polymer poly-**90-b** können im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die drei Singulets nicht eindeutig zugeordnet werden (Abbildung 4.33, oben). Wird über den gesamten Bereich zwischen 1.06 ppm und 1.26 ppm integriert, so kann eine Wiederholungszahl von n = 52 ermittelt werden, was wiederum den theoretisch eingesetzten Monomer-Äquivalenten entspricht. Die Bestimmung der mittleren

Anzahl der Wiederholungseinheiten des Polymers poly-**90**-c kann jedoch  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nicht gemacht werden, da die Signale der *t*Bu-Gruppen im Rauschen untergehen (Abbildung 4.33, unten).

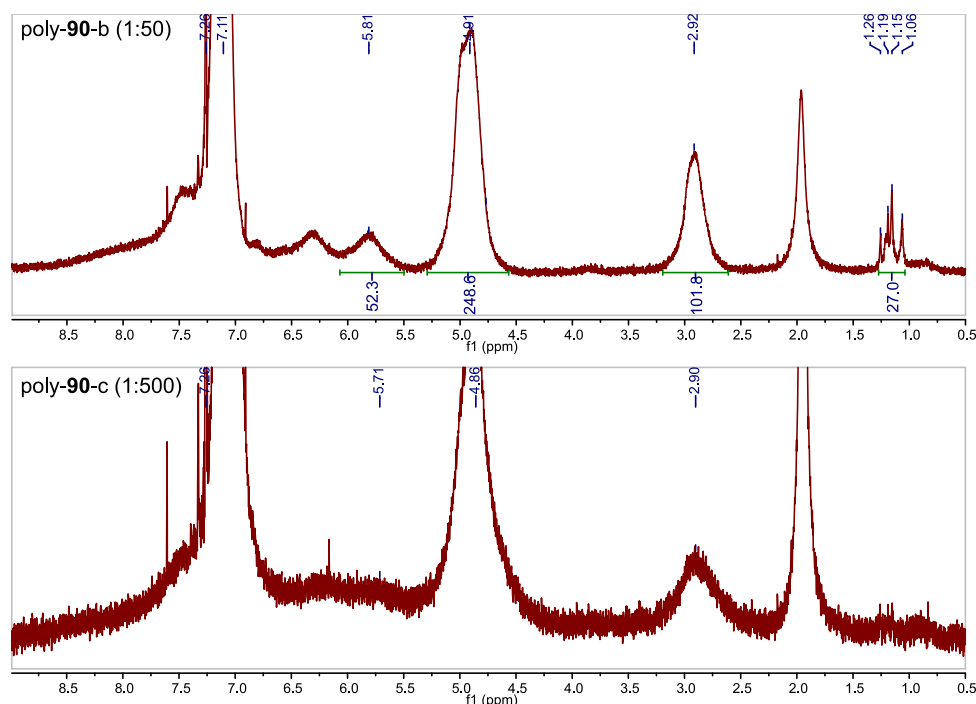
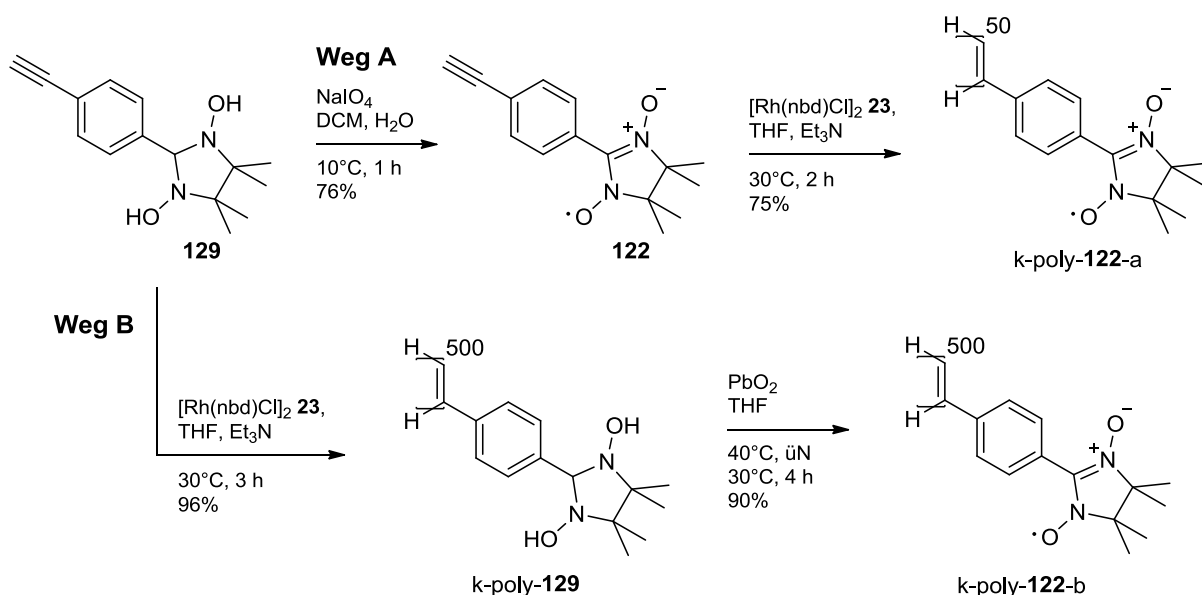


Abbildung 4.33:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (300 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ) von poly-**90**-b (oben) und poly-**90**-c (unten).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Methode der Polymergrößenbestimmung mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie unter Verwendung eines *t*Bu-funktionalisierte Rh-TPV-Initiators nur zur Analyse von Alkylketten-freien und kurzkettigen Polymeren herangezogen werden kann. Da die Herstellung von Silyl-funktionalisierten TPV-Initiatoren bislang nicht erfolgreich war, ist diese Methode nicht kompatibel mit den etablierten Polymeren PPA-Val-dec poly-**88** oder PPA-Phe-dec poly-**95**, welche erfolgreich als Alignmentmedien in der NMR-basierten Strukturanalyse eingesetzt werden. Gerade für diese Polymere wäre die Methode zur Größenbestimmung als ergänzendes Charakterisierungswerkzeug von besonders großem Interesse.

#### 4.4.2 *tert*-Butyl-endgruppenfunktionalisierte Polyradikale

Der *t*Bu Initiator **157** wurde in einem Nebenprojekt nicht direkt zur Bestimmung der Polymergröße eingesetzt, sondern sollte lediglich als Marker für eine erfolgreiche Polymerisation dienen. Bei dem Polymer handelt es sich um ein Polyphenylacetylen-Radikal, welches auf mehreren Wegen synthetisiert wurde. In der ersten Route (Schema 4.38, Weg A) wurde ausgehend vom bis-Hydroxylamin-Derivat **129** in einer Oxidationsreaktion das Phenylacetylen-Oxyl-Oxid **122** hergestellt, welches in Anlehnung an die Literatur<sup>[6]</sup> mittels Rh/Et<sub>3</sub>N in guter Ausbeute zum Polymer k-poly-**122**-a umgesetzt werden konnte. In der zweiten Route (Weg B) wurde ausgehend von dem nicht radikalischen Phenylacetylen-bis-Hydroxylamin **129** in einer Rh/Et<sub>3</sub>N-initiierten Polymerisation<sup>[6]</sup> das nicht radikalische Polyphenylacetylen k-poly-**129** hergestellt und dieses, der Literatur<sup>[167]</sup> folgend, mittels Bleidioxid zum Polyradikal k-poly-**122**-b oxidiert.



Schema 4.38: Zwei Syntheserouten zur Darstellung der Polyradikale k-poly-**122**-a (Weg A) und k-poly-**122**-b (Weg B) durch eine Rh/Et<sub>3</sub>N-initiierte Polymerisation.

Obwohl beide Polymere gemäß der Publikation von SAF *et al.*<sup>[167]</sup> im IR Spektrum die Signale bei 1136 cm<sup>-1</sup> und 1363cm<sup>-1</sup> besitzen (Abbildung 4.34), welche das Vorhandensein des Radikals kennzeichnen, sind die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der beiden Polyradikale nicht identisch (Abbildung 4.35).



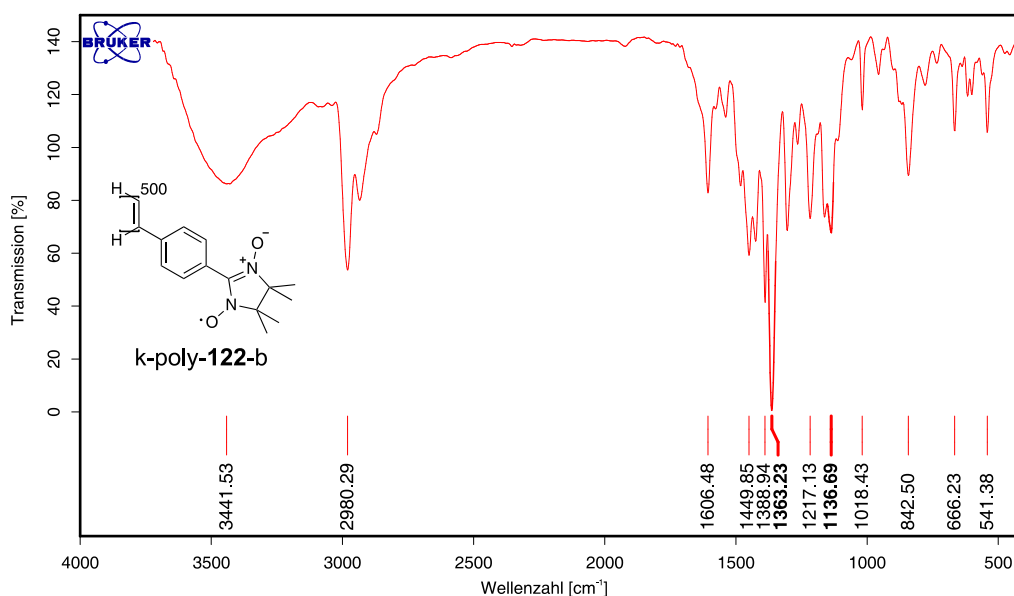


Abbildung 4.34: IR-Spektrum (KBr) des Polyradikals k-poly-122-b. Die Signale bei 1136 cm<sup>-1</sup> und 1363 cm<sup>-1</sup> kennzeichnen das Vorhandensein einer N-O Stretschwingung in einem Radikal.<sup>[167]</sup> Das IR-Spektrum des Polyradikals k-poly-122-a weist nahezu identische Signale auf.

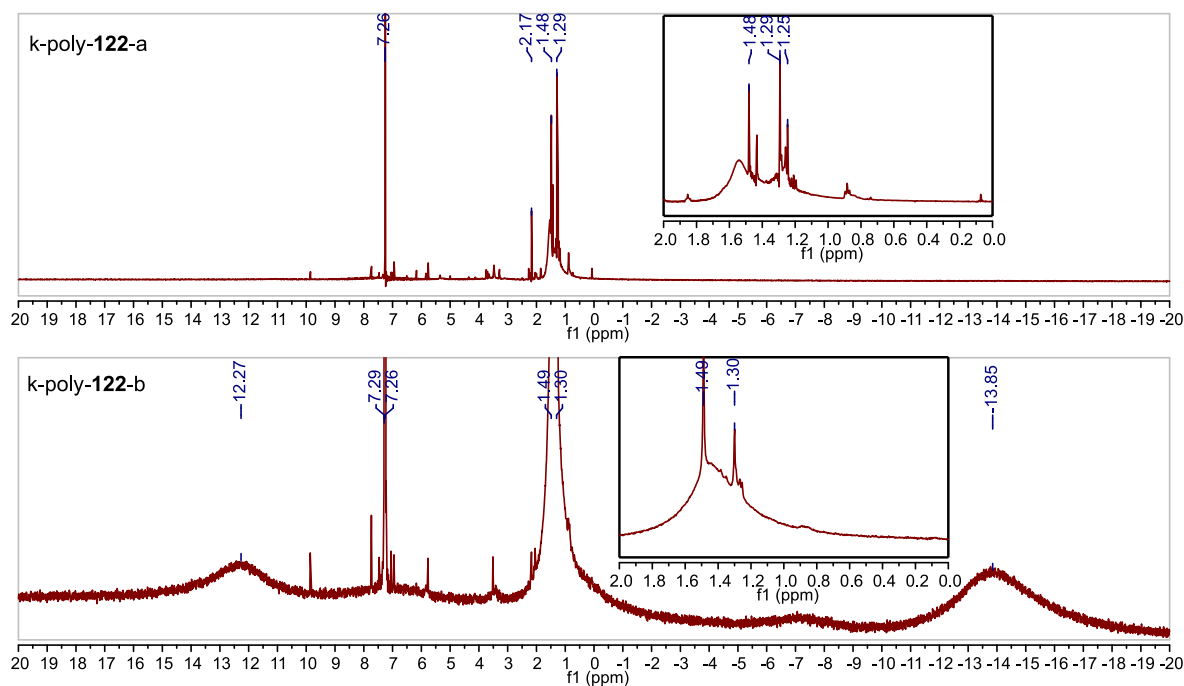
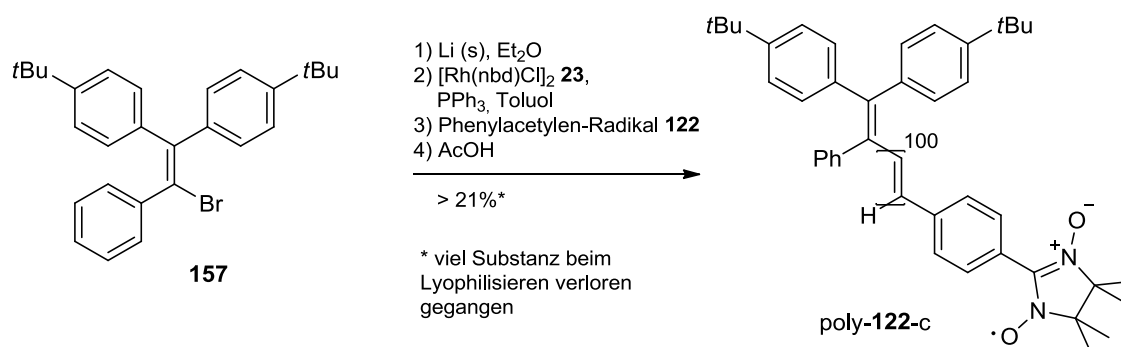


Abbildung 4.35: Ausschnitt aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (300 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) der Polyradikale k-poly-122-a (oben) und k-poly-122-b (unten).

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in Abbildung 4.35 für k-poly-122-b weist sehr breite Signale bei -13.85 ppm und 12.27 ppm auf, was auf das Vorhandensein radikalischer Gruppen hindeutet. Interessanterweise ist dies nicht der Fall für das Polymer k-poly-122-a.

Der Fakt, dass die GPC-Analysen der beiden Polyradikale keine Ergebnisse liefern konnten und dass die IR- und NMR-Spektren widersprüchliche Aussagen aufweisen zeigt, dass die Charakterisierung eines Polyradikals, sowie der eindeutige Nachweis eines Polyradikals nicht trivial ist. Aus diesem Grund wurde das radikalische Monomer **122** unter Rh-TPV-Bedingungen polymerisiert. Außerdem wurde hierfür das bis-*t*Bu-funktionalisierte TPV **157** verwendet, in der Hoffnung die *t*Bu Reste als Polymerendgruppen im  $^1\text{H}$ -NMR bei 1.2 ppm nachweisen zu können. Dies wäre ein indirekter Nachweis für eine gelungene Polymerisation, wie es auch im Abschnitt zuvor für das Polymer poly-**21**-a berichtet wurde.

Ausgehend vom funktionalisierten TPV **149** wurde der Rh-TPV-Komplex gebildet und mit 100 Äq. des radikalischen Monomers **122** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde, wie in den zuvor beschriebenen Synthesen, ein olivgrüner Feststoff erhalten (Schema 4.39).



Schema 4.39: Darstellung des Polyradikals poly-**122**-c ausgehend von bis *t*Bu-TPV **157**.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Polymers poly-**122**-c (Abbildung 4.36) zeigt, wie das Polymer k-poly-**122**-b, das Vorhandensein von breiten Signalen bei -13.7 ppm und 10.9 ppm, was den radikalischen Charakter des Polymers bestätigt. Unglücklicherweise liegt im Bereich zwischen 1.2 ppm und 1.8 ppm ein sehr breites Signal vor, sodass die Zuordnung der *tert*-Butyl-Reste nicht möglich ist.

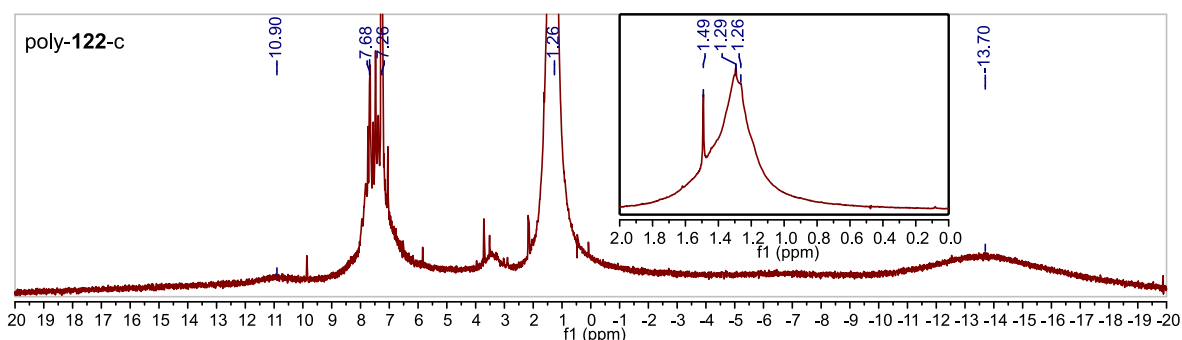


Abbildung 4.36: Ausschnitt aus einem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (300 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>) des Polyradikals poly-**122**-c aus der Rh-TPV-Katalyse.

## 4.5 Teil D - Polymerisations-Scale-up

In Kapitel 2.3.2 wurden die Problematik der Skalierbarkeit von Polymerisationsansätzen und die Schwierigkeit der Reproduzierbarkeit bezüglich der Analyt-Orientierungseigenschaften von Rh/Et<sub>3</sub>N-katalysierten PPAs thematisiert. Aus diesen Gründen sollte ein kontrollierbares und reproduzierbares Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Aminosäure-funktionalisierten Polyphenylacetylenen in großen Mengen etabliert werden.

In den folgenden Abschnitten werden jeweils die Ergebnisse der Rh-TPV-initiierten Scale-up-Polymerisationen, sowie die Untersuchungen der Alignment-Eigenschaften der Polymere PPA-Val-dec poly-**88**/poly-*ent*-**88**, PPA-Asp-Bn<sub>2</sub> poly-**90**, PPA-Glu-Bn<sub>2</sub> poly-**91** und PPA-Phe-dec poly-**95**/poly-*ent*-**95** vorgestellt (Abbildung 4.37).

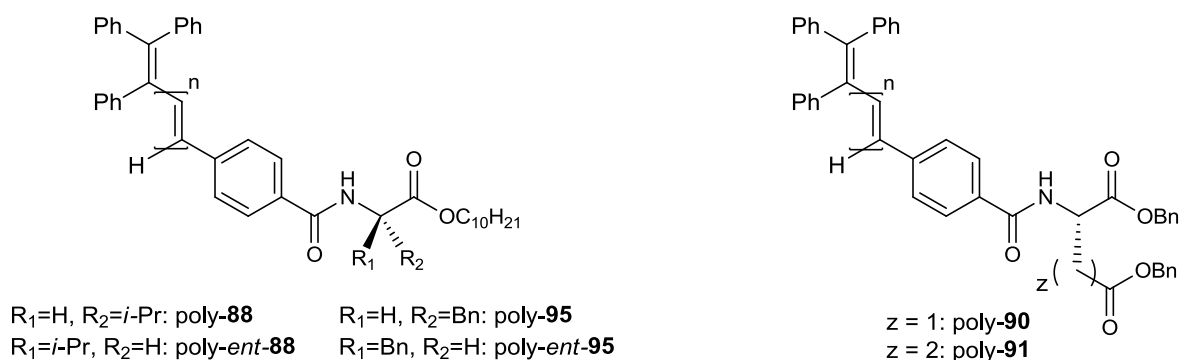


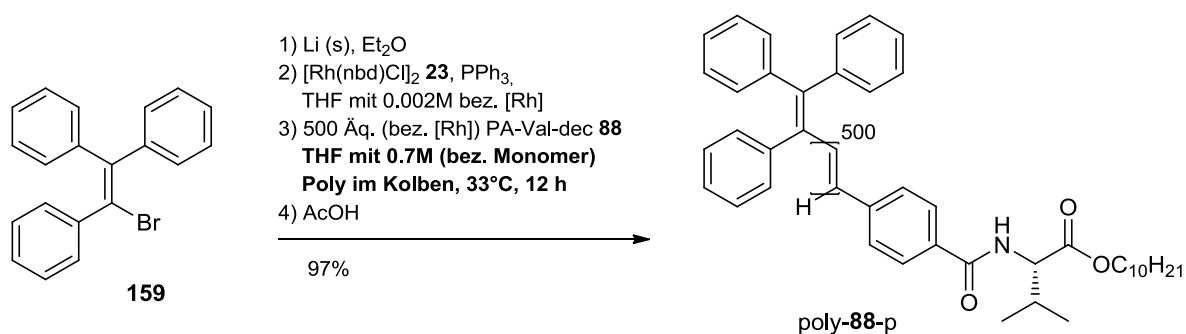
Abbildung 4.37: Strukturen der Polymere, welche in Scale-up-Polymerisationen mittels Rh-TPV hergestellt und auf ihre Alignment-Medien-Eigenschaften in der NMR-basierten Strukturanalytik untersucht werden.

### 4.5.1 PPA-Val-dec poly-**88**/poly-*ent*-**88**

#### 4.5.1.1 Polymerisationsbedingungen

Die Kontrollierbarkeit der Polymerisation von PA-Val-dec **88** mittels Rh-TPV wurde in Abschnitt 4.1.4 untersucht und bestätigt, sodass ein erster Versuch zur Polymerisation von 10 g des Monomers PA-Val-dec **88** durchgeführt wurde. Hierzu wurde ausgehend vom TPV-Initiator **159** der Rh-TPV-Komplex **47** gebildet und damit das Monomer mit einer Konzentration von 0.7M in THF – analog zu einer Rh/Et<sub>3</sub>N Polymerisation<sup>[9]</sup> – polymerisiert (Schema 4.40). Das Initiator:Monomer-Verhältnis wurde gemäß vorheriger Arbeiten<sup>[9],[11]</sup> mit 1:500 gewählt und die Reaktionswärme kontrolliert. Zur möglichst guten Durchmischung der Polymerisationslösung wurde ein großer, an die Größe des Kolbens angepasster,

Magnetrührstab verwendet. Zu Beginn der Polymerisation betrug die Anfangstemperatur der Monomer-Lösung 33°C (Raumtemperatur im Sommer). Nach der Zugabe des Initiators stieg die Temperatur langsam an und betrug nach 20 Minuten 39°C. Im Verlauf der Reaktion fiel die Temperatur erneut auf 33°C, wobei eine dunkel-braune, sehr viskose aber gerade noch rührbare Lösung entstand. Nach zweimaliger Fällung aus Methanol wurde das Polymer poly-**88**-p mit einer Ausbeute von 9.7 g (97%) erhalten (Schema 4.40).



Schema 4.40: Erster 10-Gramm-Polymerisationsversuch von PA-Val-dec **88** mittels Rh-TPV; Monomer konzentriert, Polymerisation in einem Kolben.

Wie bereits die hohe Viskosität der Polymerisationslösung von poly-**88**-p vermuten ließ, weist das GPC-Chromatogramm in Abbildung 4.38 mehrere Signale und ein starkes Tailing des breiten Signals bei ~13 Minuten auf, was auf eine mangelhafte Reaktionskontrolle durch eine schlechte Durchmischung der Reaktionslösung schließen lässt.

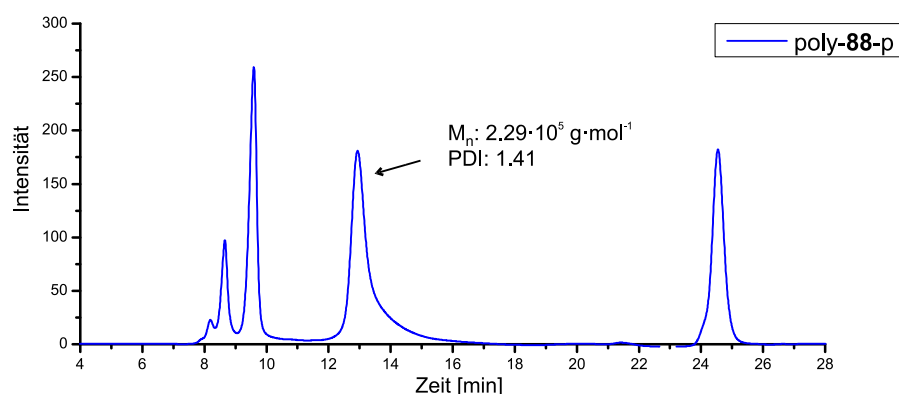
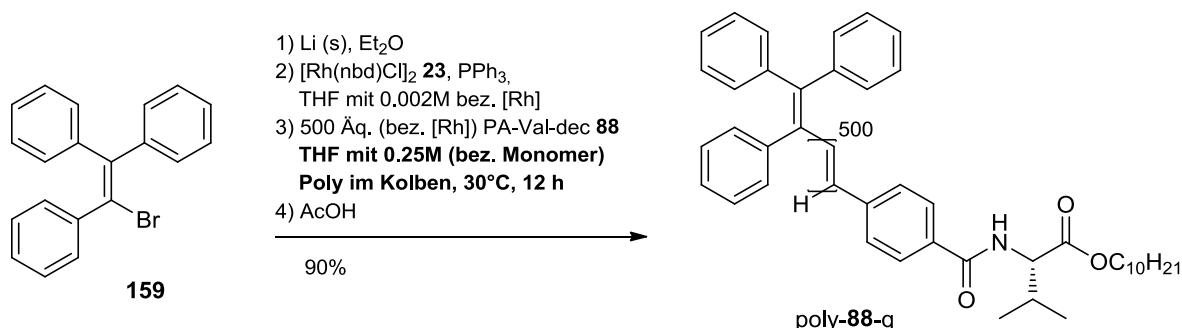


Abbildung 4.38: GPC-Analyse des Polymers poly-**88**-p aus dem ersten 10-Gramm-Polymerisationsversuch von PA-Val-dec **88**. Theoretisches Molekulargewicht des Polymers:  $1.93 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Aus diesem Grund wurde ein neuer Polymerisationsversuch unter gleichen Bedingungen, jedoch mit einer Monomerkonzentration von 0.25M in THF durchgeführt (Schema 4.41). Nach der Zugabe des Initiators entstand ebenfalls eine braune Polymerisationslösung, welche

jedoch im Vergleich zur Polymerisation von poly-**88**-p deutlich leichter gerührt werden konnte. Nach zweimaliger Fällung aus Methanol wurden 8.96 g (90% Ausbeute) des Polymers poly-**88**-q erhalten.



Schema 4.41: Zweiter 10-Gramm-Polymerisationsversuch von PA-Val-dec **88** mittels Rh-TPV; Monomer verdünnt, Polymerisation in einem Kolben.

Das Polymer poly-**88**-q aus dem verdünnten Ansatz weist im Chromatogramm der GPC-Analyse (Abbildung 4.39) weniger Signale auf. Zudem sind die Signale im unerwünschten Polymergrößenbereich ( $> 1 \text{ Mio. g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) deutlich kleiner. Da diese Polymerisation kontrollierter verlaufen ist, wird vor allem durch das Hauptsignal bei ~13 Minuten deutlich, welches nahezu symmetrisch vorliegt und einen PDI-Wert von nur 1.14 besitzt.

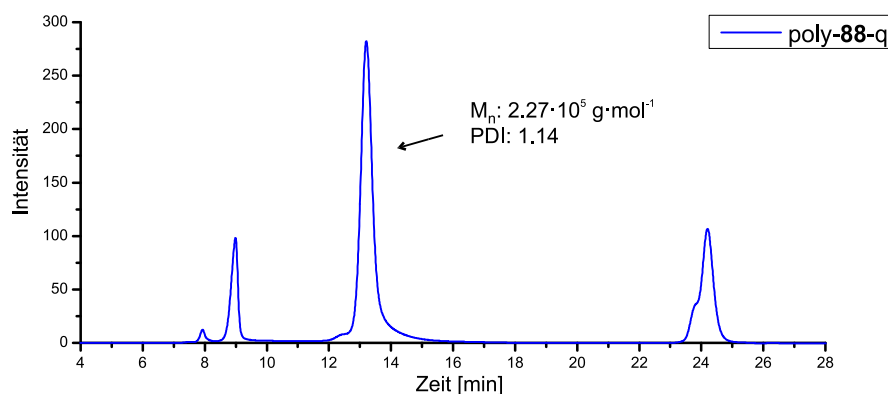
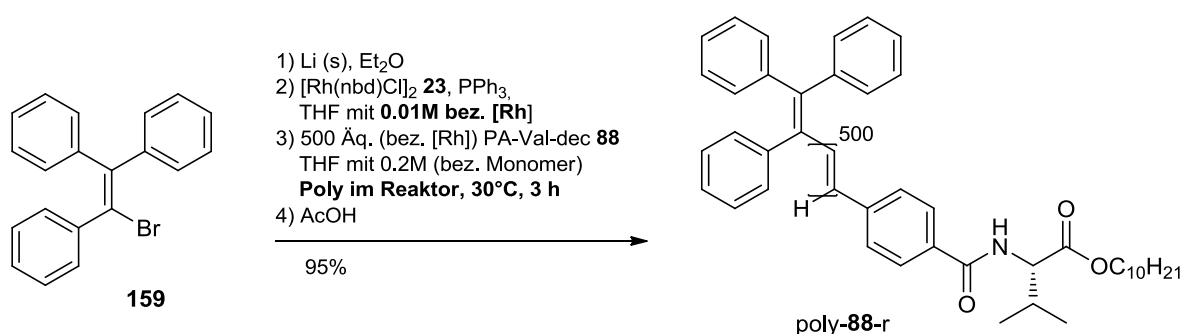


Abbildung 4.39: GPC-Analyse des Polymers poly-**88**-q aus dem zweiten 10-Gramm-Polymerisationsversuch von PA-Val-dec **88**. Theoretisches Molekulargewicht des Polymers:  $1.93 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Die oben gezeigte GPC-Analyse zeigt aber auch ein unerwünschtes Signal bei ~9 Minuten. Aus diesem Grund wurde die Polymerisationsdurchführung erneut modifiziert. Es wurde eine konzentriertere Initiator-Stammlösung hergestellt (0.01M statt 0.002M), um den Katalysator möglichst in einer Portion zum Monomer zugeben zu können. Außerdem wurde die Reaktion, zu einer noch besseren Durchmischung der Reaktionslösung, in einem Reaktor mit einer

Metallwelle und einem KPG-Rührer durchgeführt. Die Monomer-Konzentration wurde dahingehend verändert, dass nach der Initiator-Zugabe das Reaktionsvolumen zum Versuch von poly-**88-q** identisch bleibt (Schema 4.42). Die genaue Beschreibung der Durchführung einer Polymerisation in einem Reaktor ist in Abschnitt 6.5.3 zu finden.

Bereits bei der Polymeraufarbeitung fiel positiv auf, dass das Polymer poly-**88-r** eine deutlich bessere Löslichkeit besitzt. Das gesamte Polymer konnte nach der Fällung innerhalb etwa einer Stunde wieder in THF gelöst werden (bei vorherigen Versuchen etwa 12 Stunden), was die Aufarbeitung enorm beschleunigt hat. Außerdem ist es ein Indiz dafür, dass der Anteil langkettiger Polymer geringer ist. Es konnten bei diesem Versuch 9.49g (95% Ausbeute) des Polymers poly-**88-r** gewonnen werden. Die dazugehörige GPC-Analyse ist in Abbildung 4.40 dargestellt.



Schema 4.42: Dritter 10-Gramm-Polymerisationsversuch von PA-Val-dec **88** mittels Rh-TPV; Monomer verdünnt, Polymerisation in einem Reaktor.

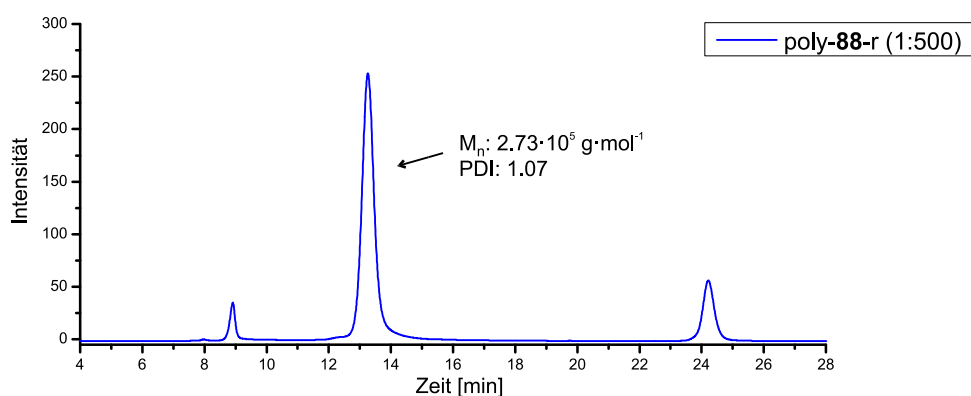
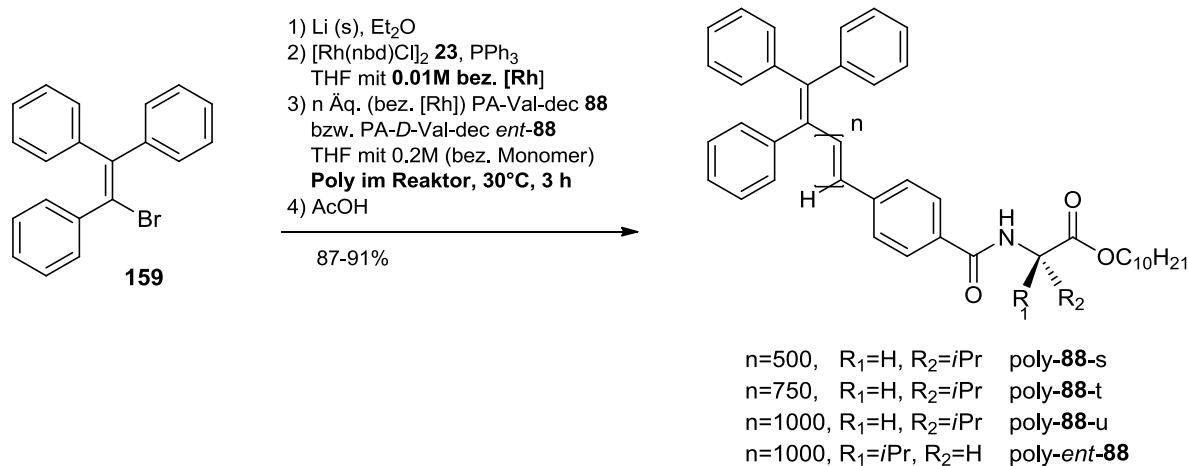


Abbildung 4.40: GPC-Analyse des Polymers poly-**88-r** aus dem dritten 10-Gramm-Polymerisationsversuch von PA-Val-dec **88**. Theoretisches Molekulargewicht des Polymers:  $1.93 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Wie die GPC-Untersuchung bestätigt, konnte das Polymerergebnis bezüglich PDI, mit einem Wert von 1.07 und dem geringeren Anteil langkettiger Polymere noch weiter verbessert werden.

Zur Bestätigung der Reproduzierbarkeit und der Skalierbarkeit der Polymerkettenlängen, wurden weitere Polymerisationsversuche unter identischen Bedingungen durchgeführt. Dabei wurde das Monomer PA-Val-dec **88** mit den Verhältnissen 1:500, 1:750 und 1:1000 und das Monomer PA-D-Val-dec *ent*-**88**, in einem 5-Gramm-Polymerisationsansatz, mit einem 1:1000 Verhältnis polymerisiert (Schema 4.43). In Tabelle 4.5 sind die Ergebnisse der GPC Analysen zusammengefasst.



Schema 4.43: Reproduktion und Kettenlängenskalierung der 10-Gramm-Polymerisationen von **88** und die 5-Gramm-Polymerisation von *ent*-**88** mittels Rh-TPV in einem Reaktor.

Tabelle 4.5: Ergebnisse der GPC-Analysen und die Ausbeuten der Polymere aus Schema 4.43.

Polymercharge	[Rh]:[Monomer] <sup>[1]</sup>	$M_{theo}^{[2]}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$M_n^{[3]}$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	PDI	Ausbeute <sup>[4]</sup>
poly- <b>88-s</b>	1 : 500	$1.93 \cdot 10^5$	$2.49 \cdot 10^5$	1.03	87%
poly- <b>88-t</b>	1 : 750	$2.89 \cdot 10^5$	$3.44 \cdot 10^5$	1.03	97%
poly- <b>88-u</b>	1 : 1000	$3.86 \cdot 10^5$	$5.32 \cdot 10^5$	1.05	95%
poly- <i>ent</i> - <b>88</b>	1 : 1000	$3.86 \cdot 10^5$	$5.38 \cdot 10^5$	1.06	91%

[1] Initiator-Monomer-Verhältnis. [2] Theoretisches Molekulargewicht des Polymers. [3] Zahlenmittleres Molekulargewicht in Bezug auf einen PS-Standard. [4] Ausbeute nach zweimaliger Fällung.

Es fällt auf, dass die ermittelten zahlenmittleren Molekulargewichte etwas größer als die theoretischen Molekulargewichte der Polymere sind. Dies ist auf das bereits erwähnte hydrodynamische Volumen der analysierten Polymere zurückzuführen. Bedingt durch die helikale Stäbchenform eines Polymers wird ein größeres hydrodynamisches Volumen eingenommen. Dadurch wird bei einer GPC-Analyse ein schwereres Polymer identifiziert, als es tatsächlich der Fall ist. Dieser Effekt ist mit steigender Polymerkettenlänge stärker ausgeprägt und wird bei den hier betrachteten Werten auch beobachtet.

In Abbildung 4.41 sind die Chromatogramme der jeweiligen Polymere aus der GPC-Analyse gegenübergestellt. Darin sieht man deutlich, dass jede Polymerisation ein monomodales Polymer (unter Vernachlässigung des jeweils kleinen Signals bei ~9 Minuten) mit einer sehr engen Polydispersität aufweist. Das Vergleichspolymer poly-**88**-s, mit  $M_n=2.49 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , besitzt ein nahezu identisches zahlenmittleres Molekulargewicht wie das zuvor hergestellte Polymer poly-**88**-r, mit  $M_n=2.73 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , was die Reproduzierbarkeit der Polymerisation unter den erwähnten Bedingungen bestätigt. Diese Polymerisationsbedingungen erlauben weiterhin die Kettenlänge frei zu skalieren, was einem ermöglicht, die orientierenden Eigenschaften dieses Polymers in Abhängigkeit von der Polymerkettenlänge zu untersuchen. Dieser Punkt wird anschließend bei den Ergebnissen der NMR-Untersuchung von LLC-Phasen diskutiert.

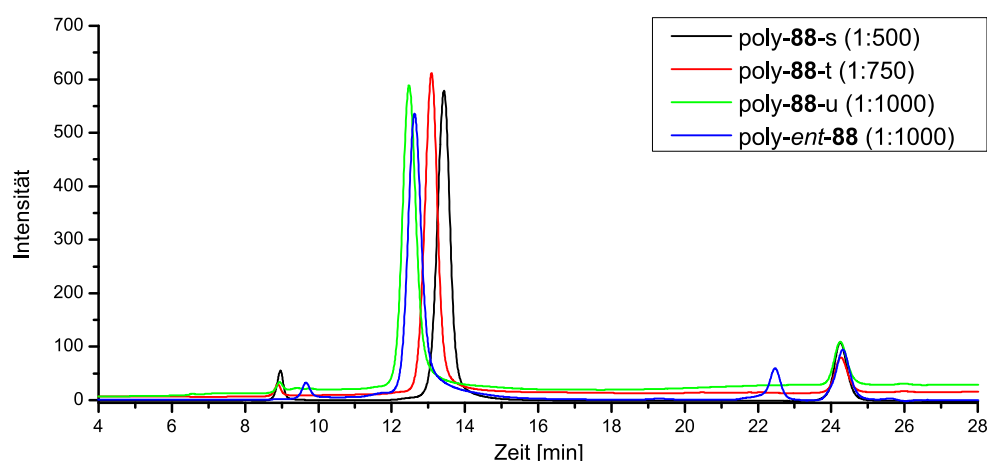


Abbildung 4.41: GPC-Analysen der 10-Gramm/5-Gramm-Polymere zur Bestätigung der Reproduzierbarkeit und der Polymerkettenlängen-Skalierbarkeit der Rh-TPV-initiierten Polymerisationen.

Zusammenfassen lässt sich somit sagen, dass nach der oben beschriebenen Optimierungsarbeit nunmehr eine verlässliche Methode zur Herstellung des Polymers PPA-Val-dec poly-**88** existiert, die unterschiedlich lange Polymerketten mit kleinen Polydispersitäten in einem 10-Gramm-Maßstab zu synthetisieren erlaubt.

Die Polymere poly-**88**-u und poly-**ent-88** wurden auf ihre chiroptischen Eigenschaften hin untersucht. Die dazugehörigen CD-Spektren sind in Abbildung 4.42 gezeigt. Zum Vergleich der Polymere k-poly-**88**<sup>[11]</sup> und k-poly-**ent-88**<sup>[11]</sup> aus einer Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalyse sind in Abbildung 4.42 c) und d) die entsprechenden CD-Spektren gezeigt, welche aus der Dissertation von ALEXIS KRUPP<sup>[11]</sup> entnommen wurden.



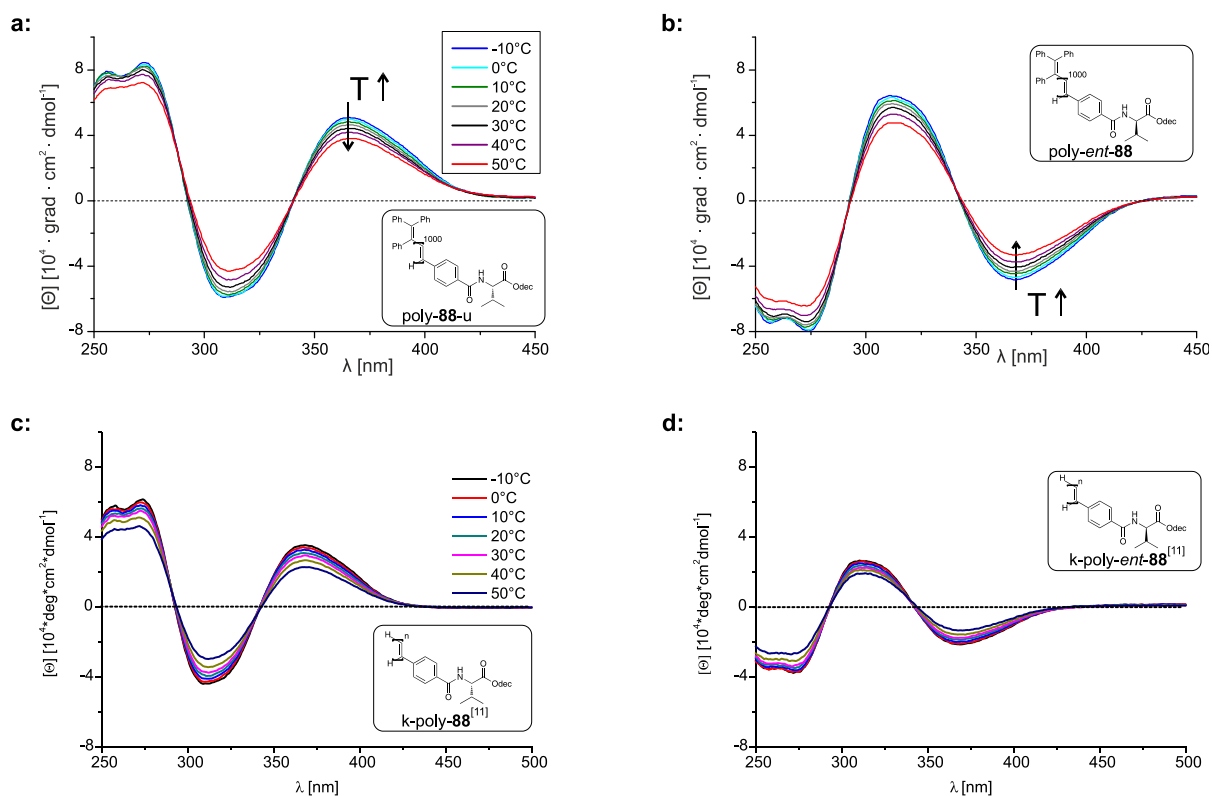


Abbildung 4.42: Temperaturabhängige CD-Spektren in Chloroform von Polymeren aus der Rh-TPV-Katalyse PPA-L-Val-dec poly-**88-u** (a), PPA-D-Val-dec poly-**ent-88** (b) und von Polymeren aus der Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalyse k-poly-**88**<sup>[11]</sup> (c) und k-poly-**ent-88**<sup>[11]</sup> (d). Graphik c) und d) modifiziert nach Lit.<sup>[11]</sup>

In beiden Fällen wird erwartungsgemäß der inverse Verlauf der molaren Elliptizität zwischen enantiomeren Polymerpaaren beobachtet, was durch den rechts- bzw. linksgängigen Drehsinn der jeweiligen Helix verursacht wird. Im Falle der Rh-TPV-initiierten Polymere poly-**88-u** und poly-**ent-88** ist der COTTON-Effekt bei 365 nm deutlich stärker ausgeprägt im Vergleich zu den literaturbekannten Polymeren k-poly-**88**<sup>[11]</sup> und k-poly-**ent-88**<sup>[11]</sup>. Dieser Größenunterschied der molaren Elliptizität kann mit der Polymerkettenlänge zusammenhängen, wie der Vergleich in Abbildung 4.43 bestätigt. Darin sind temperaturabhängige CD-Spektren der PPA-Val-dec Polymere mit n=10 Wiederholungseinheiten für poly-**88-a** und mit n=100 Wiederholungseinheiten für poly-**88-b** gezeigt. Der Einfluss der kurzen Polymerketten auf die Größe der molaren Elliptizität ist hierbei deutlich zu erkennen. Über die Synthesen beider Polymere wurde in Abschnitt 4.1.4 berichtet.

Demnach könnte in Abbildung 4.42 c) und d) bereits ein gewisser Anteil kurzer Polymerketten zu einer Verringerung der Intensität des COTTON-Effektes führen (Chromatogramme der GPC-Analysen für die Polymere k-poly-**88**<sup>[11]</sup> und k-poly-**ent-88**<sup>[11]</sup> sind im Anhang zu finden).

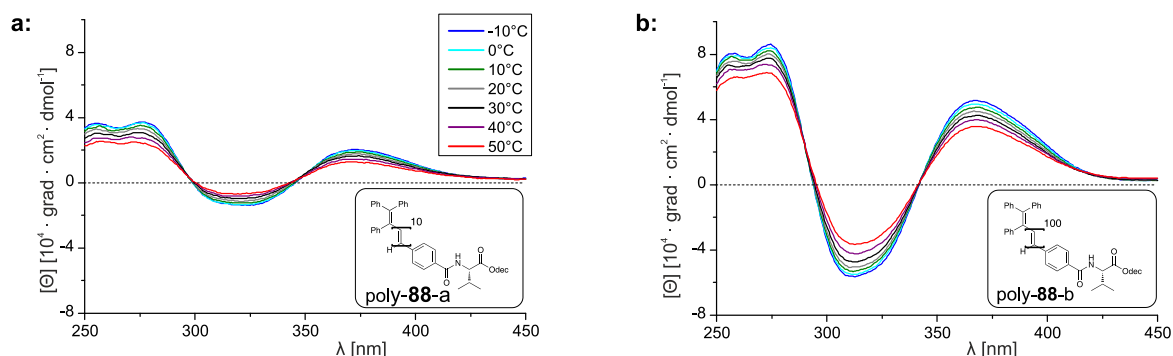


Abbildung 4.43: Temperaturabhängige CD-Spektren in Chloroform von PPA-Val-dec poly-**88** mit  $n=10$  Wiederholungseinheiten poly-**88**-a (a) und mit  $n=100$  Wiederholungseinheiten poly-**88**-b (b) zur Verdeutlichung des Einflusses der Polymerkettenlänge auf die molare Elliptizität. Beide Polymere wurden mittels Rh-TPV hergestellt, die Synthese ist in Abschnitt 4.1.4 zu finden.

Im nächsten Abschnitt werden die Einflüsse der Polymerkettenlängen und der Molekulargewichtsverteilungen der Polymere PPA-Val-dec poly-**88** aus den Multigramm-Synthesen auf das LLC-Phasenverhalten untersucht.

#### 4.5.1.2 LLC-Phasenverhalten

Die Herstellung flüssigkristalliner Phasen in einem NMR-Röhrchen ist in Abschnitt 6.6 beschrieben. Die genaue Zusammensetzung der jeweiligen NMR-Probe ist in Tabelle 6.6 aufgelistet. Dabei wird jede NMR-Probe eines Polymers durch den Zusatz „#Y\_ZZ% (w/w)“ genau definiert, wobei „#Y“ die NMR-Röhrchennummer und „ZZ%“ die Polymerkonzentration mit (w/w) beschreiben.

Das LLC-Phasenverhalten der jeweiligen Polymere wird durch die Messung der quadrupolaren Aufspaltung ( $\Delta\nu_Q$ ) des  $^2\text{H}$ -Signals des Lösungsmittels ( $\text{CDCl}_3$ ) untersucht. Diese Methode wird verwendet um den vollständig anisotropen Zustand einer Probe festzustellen und die Stärke der Anisotropie durch die Messung der Kopplungsgröße zu bestimmen (siehe Abschnitt 2.2). Weiterhin kann durch Messung der zeitabhängigen quadrupolaren Kopplung die Äquilibrationdauer einer Probe im Magnetfeld bestimmt werden. Idealerweise stellt sich direkt nach der Platzierung der Probe im Magnetfeld ein Gleichgewicht ein. Realistisch geschieht dies innerhalb weniger Minuten bis Stunden. Durch die Messung der quadrupolaren Kopplung in Abhängigkeit von der Temperatur wird eine Veränderung der Aufspaltungsgröße beobachtet. Die temperaturabhängige Veränderung der Aufspaltung sowie die Äquilibrationdauer von LLC-Phasen hängen hierbei von vielen

Polymerfaktoren ab. Die Messung der quadrupolaren Kopplung dient somit als Werkzeug zum Studium des LLC-Phasenverhaltens der Polymere bei verschiedenen Kettenlängen und in Abhängigkeit von unterschiedlichen Herstellungsmethoden. Zur besseren Zuordnung der Polymere und der Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 4.6 die Scale-up-Polymerisationen aus dem vorherigen Abschnitt zusammengefasst.

Tabelle 4.6: Zusammenfassung der Reaktionsbedingungen der Scale-up-Polymerisationen von PA-L-Val-dec **88** bzw. von PA-D-Val-dec *ent-88*.

Polymercharge	[Rh]:[Monomer]	Reaktion im	$c_{([Rh])}$ [mol·L <sup>-1</sup> ]	$c_{(Monomer)}$ [mol·L <sup>-1</sup> ]
poly- <b>88</b> -p	1:500	Kolben	0.002	0.7
poly- <b>88</b> -q	1:500	Kolben	0.002	0.25
poly- <b>88</b> -r	1:500	Reaktor	0.01	0.2
poly- <b>88</b> -s	1:500	Reaktor	0.01	0.2
poly- <b>88</b> -t	1:750	Reaktor	0.01	0.2
poly- <b>88</b> -u	1:1000	Reaktor	0.01	0.2
poly- <i>ent-88</i>	1:1000	Reaktor	0.01	0.2

Abbildung 4.44 zeigt den Verlauf einer temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung von CDCl<sub>3</sub> der 20%igen (w/w) Polymerproben von poly-**88**-p, poly-**88**-q und poly-**88**-r. In erster Linie soll hierbei nicht die Größe der Aufspaltung, sondern der Verlauf im Temperaturbereich zwischen 250 K und 315 K betrachtet werden.

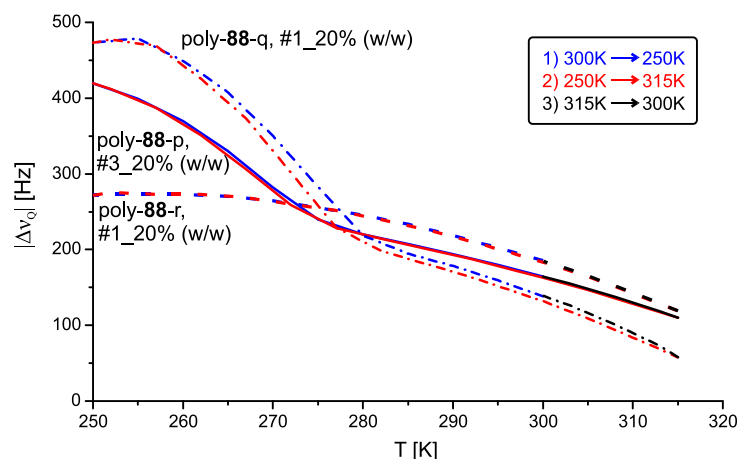


Abbildung 4.44: Temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals CDCl<sub>3</sub> einer #3\_20%igen (w/w) LLC-Probe von poly-**88**-p (durchgängige Linie), einer #1\_20%igen (w/w) LLC-Probe von poly-**88**-q (Punkt-Strich-Linie) und einer #1\_20%igen (w/w) LLC-Probe von poly-**88**-r (gestrichelte Linie), nach 5-10 min. Äquilibrationszeit. Die Proben mit poly-**88**-q und poly-**88**-r enthalten den Analyten IPC.

Die Polymerisationsansätze aus dem Kolben (-p und -q) weisen im Vergleich zum Polymer aus dem Reaktor (-r) keinen gleichmäßigen Verlauf auf. Obwohl der Verlauf jeweils reversibel ist, findet scheinbar unterhalb einer Temperatur von 280 K eine Veränderung des flüssigkristallinen Zustandes der Mesogene statt.

Wird der Temperaturverlauf der Polymere poly-**88**-p und poly-**88**-q mit den Verläufen zweier Polymere k-poly-**88** aus der Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalyse (Abbildung 4.45) verglichen, so besitzen auch diese Verläufe zwei verschiedene Domänen in den Bereichen 250 K bis 280/290 K und bis ~315 K.

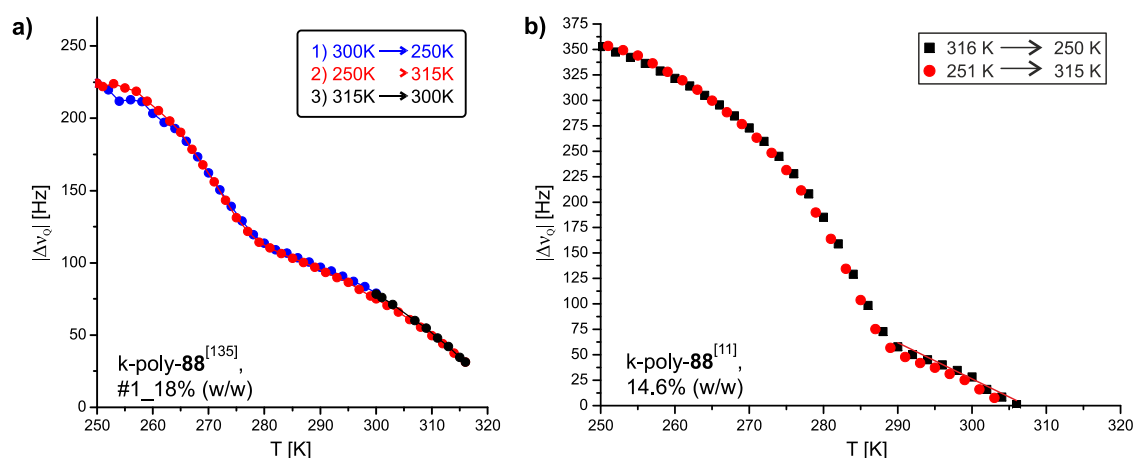


Abbildung 4.45: Temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals CDCl<sub>3</sub> einer LLC-Probe von a) k-poly-**88**<sup>[135]</sup>, #1\_18% (w/w) und von b) k-poly-**88**<sup>[11]</sup>, 14.6% (w/w).

Interessant ist, dass alle in einem Reaktor hergestellten Polymere, wie die nachfolgenden Abbildungen es zeigen werden, einen eher linearen Verlauf der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung aufweisen. Das Vorhandensein der zwei Domänen resultiert aber nicht aus der Polymerisationsmethode, wie es der Verlauf von poly-**88**-p und poly-**88**-q beweisen, sondern muss in irgendeiner Form mit der Polymermassenverteilung zusammenhängen. Auf diesen Punkt wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

In den Abbildungen 4.46–4.49 sind die Messungen der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung der Reaktor-Polymere poly-**88**-s, poly-**88**-t, poly-**88**-u und poly-ent-**88** gezeigt. Alle Proben zeigen den bereits erwähnten gleichmäßigen und reversiblen Verlauf der Aufspaltung über den gesamten Messbereich (abgesehen vom Hochtemperaturbereich 15%iger Proben, wo der LLC-Zustand zusammenbricht). Es findet demnach keine messbare Veränderung der LLC-Phasen-Morphologie statt. Sehr interessant ist auch die Tatsache, dass der Verlauf und die Größe aller 18%igen (w/w) LLC-Proben nahezu identisch sind. Die

Auswirkung der unterschiedlichen Kettenlängen der jeweiligen Polymere zeigt sich aber bei den verdünnten, 15%igen (w/w) Proben. In dieser Vergleichsreihe findet der Zusammenbruch der LLC-Phase des Polymers poly-**88**-s (mit 500 Wiederholungseinheiten) bei etwa 305 K statt (Abbildung 4.46). Beim Polymer poly-**88**-t (mit 750 Wiederholungseinheiten) ist der Zusammenbruch der Phase ab ca. 310 K zu finden (Abbildung 4.47) und beim Polymer poly-**88**-u (mit 1000 Wiederholungseinheiten) wird selbst bei 315 K eine Quadrupolaufspaltung gemessen (Abbildung 4.48).

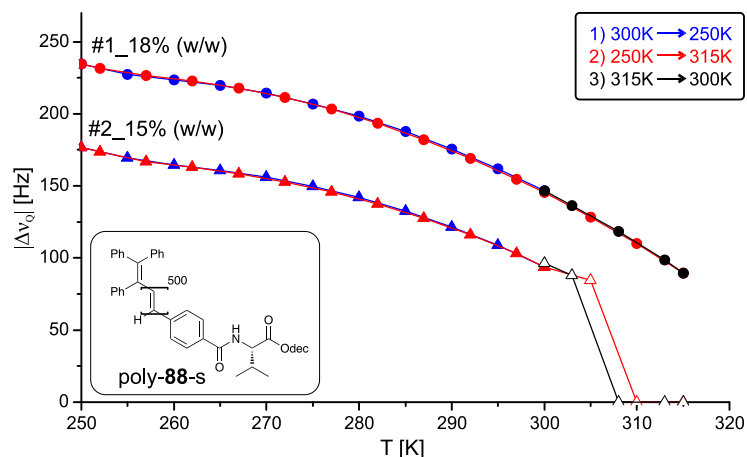


Abbildung 4.46: Temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals  $\text{CDCl}_3$  in einer #1\_18%igen (w/w) und einer #2\_15%igen (w/w) LLC-Probe von poly-**88**-s mit 10 min. Äquilibrierungszeit. Ausgefüllte Symbole stehen für ein vollständig anisotropes Signal, nicht ausgefüllte Symbole kennzeichnen einen isotropen Anteil bei der  $^2\text{H}$ -NMR-Messung.

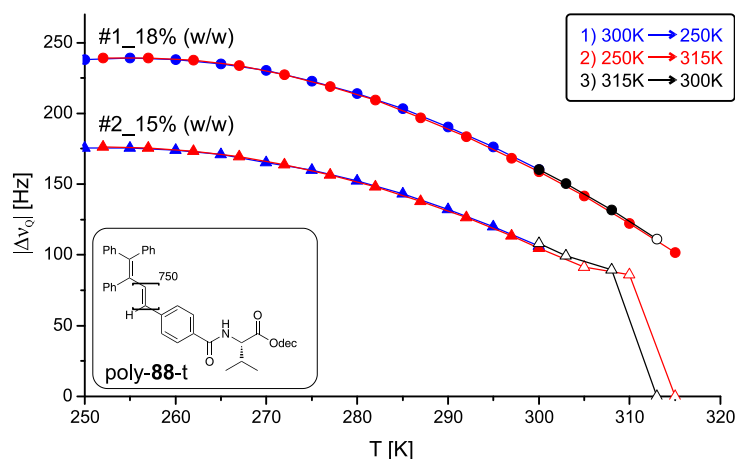


Abbildung 4.47: Temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals  $\text{CDCl}_3$  in einer #1\_18%igen (w/w) und einer #2\_15%igen (w/w) LLC-Probe von poly-**88**-t mit 10 min. Äquilibrierungszeit. Ausgefüllte Symbole stehen für ein vollständig anisotropes Signal, nicht ausgefüllte Symbole kennzeichnen einen isotropen Anteil bei der  $^2\text{H}$ -NMR-Messung.

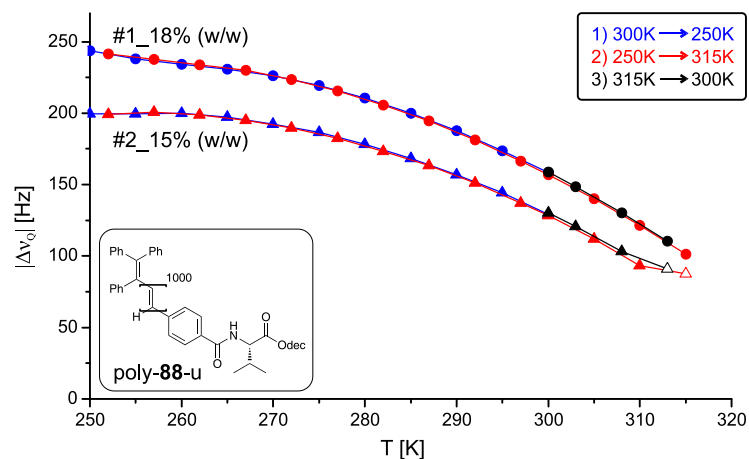


Abbildung 4.48: Temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals  $\text{CDCl}_3$  in einer #1\_18%igen (w/w) und einer #2\_15%igen (w/w) LLC-Probe von poly-**88-u** mit 10 min. Äquilibrationszeit. Ausgefüllte Symbole stehen für ein vollständig anisotropes Signal, nicht ausgefüllte Symbole kennzeichnen einen isotropen Anteil bei der  $^2\text{H}$ -NMR-Messung.

Zwar wurde keine 15%ige (w/w) LLC-Probe des Polymers poly-*ent*-**88** untersucht (Abbildung 4.49), jedoch kann davon ausgegangen werden, dass das Ergebnis gleich wäre, wie das in Abbildung 4.48 gezeigte (enantiomorphe Situation).

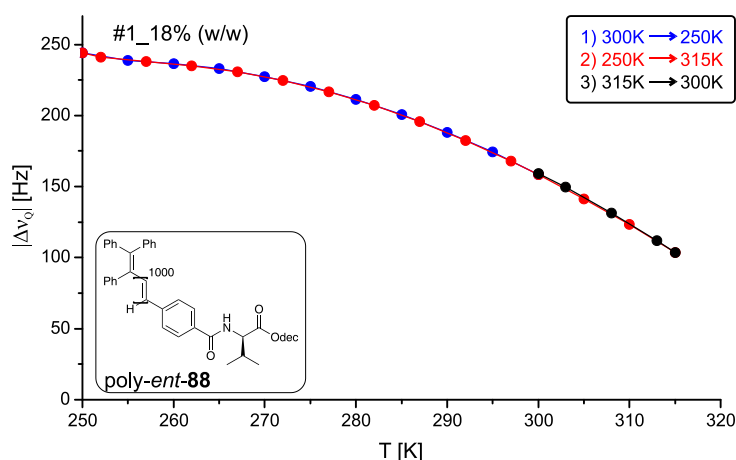


Abbildung 4.49: Temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals  $\text{CDCl}_3$  in einer #1\_18%igen (w/w) LLC-Probe von poly-*ent*-**88** mit 20 min. Äquilibrationszeit.

Dass sich ein höheres Molekulargewicht eines Polymers positiv auf die flüssigkristallinen Eigenschaften auswirkt, indem die kritische Konzentration ( $c_{\text{krit}}$ ) herabgesetzt wird, wurde bereits 1988 von DUPRÉ *et al.*<sup>[116]</sup> gezeigt. In Anbetracht der GPC-Ergebnisse und der Messungen 15%iger LLC-Phasen kann diese Aussage für die Polymere PPA-Val-dec poly-**88** bestätigt werden.

Betrachtet man in Abbildung 4.50 den zeitlichen Verlauf der Quadrupolaufspaltung von LLC-Phasen der Polymere poly-**88**-r, poly-**88**-s, poly-**88**-t und poly-**88**-u, so findet bei kürzeren Polymerketten eine deutlich schnellere Einstellung des Gleichgewichtes im Magnetfeld statt. Die beiden Polymere mit 500 Wiederholungseinheiten benötigen bei einer 20%igen (w/w) LLC-Phase etwa 6 bis 8 min. bis zur vollständigen Äquilibration. Im Gegenzug benötigen die länger-kettigen Polymere, vor allem das poly-**88**-u etwa 20 min. bis zum Erreichen des Gleichgewichtes und das bei 18%igen (w/w) Proben.

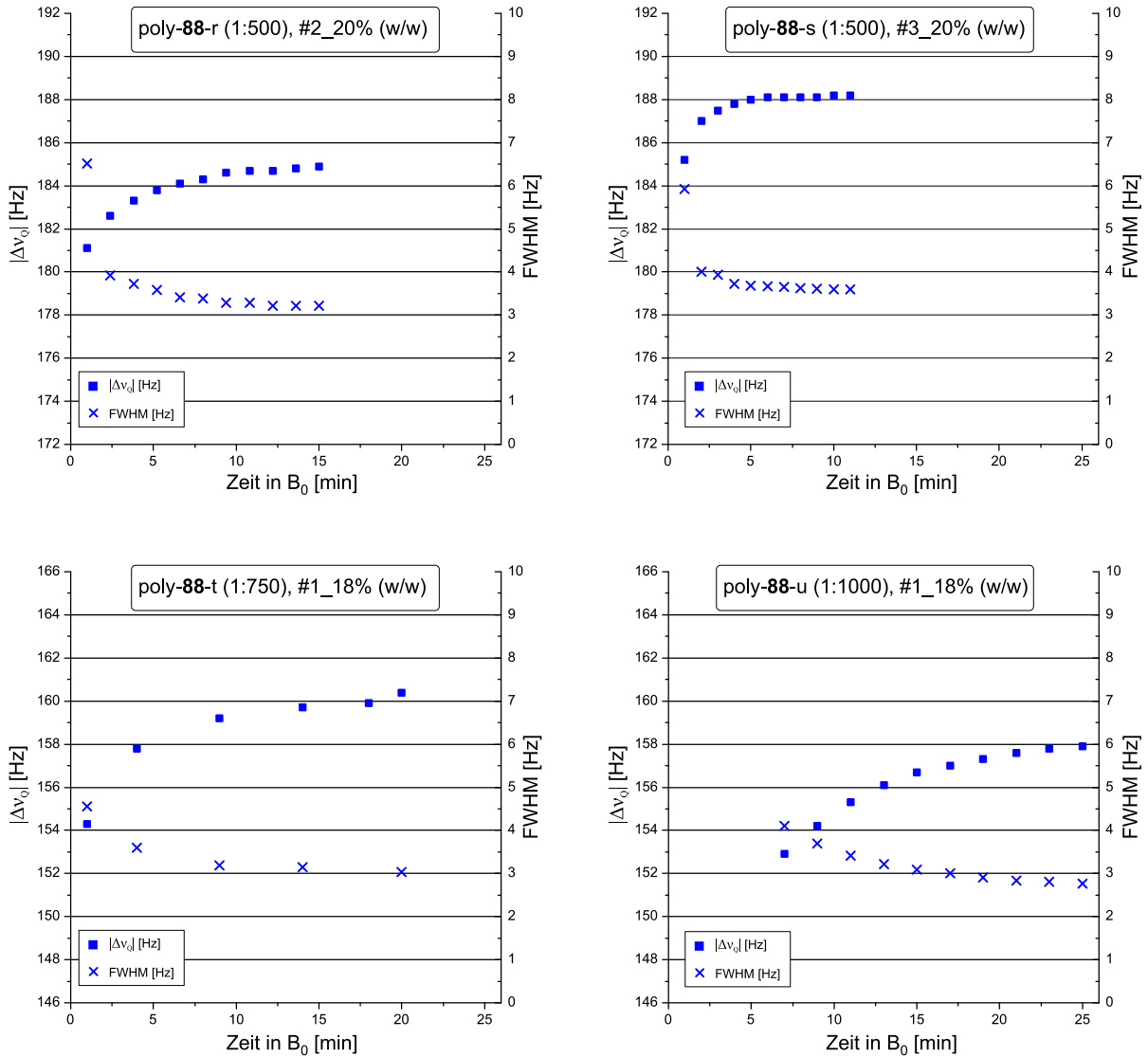


Abbildung 4.50: Zeitabhängige Quadrupolaufspaltung  $\Delta v_Q$  und die dazugehörige Halbwertsbreite FWHM (Full Width at Half Maximum) des Lösungsmittelsignals  $\text{CDCl}_3$  bei 300 K in LLC-Phasen, bestehend aus den Polymeren PPA-Val-dec, welche mit unterschiedlichen Kettenlängen in einem Reaktor hergestellt wurden. Die beiden 20%igen LLC-Phasen enthalten den Analyten IPC.

Die kürzeren Polymerketten haben aber nicht nur den Vorteil einer schnelleren Äquilibration im Magnetfeld. In den gängigen Lösungsmitteln lassen sie sich auch deutlich schneller lösen, was natürlich einen praktischen Zeitgewinn bei der Aufarbeitung der Polymere und bei der Herstellung der LLC-Phasen in einem NMR-Röhrchen mit sich bringt.

Dies soll aber nicht bedeuten, dass das Polymer poly-**88**-u für NMR-spektroskopische Untersuchungen unattraktiv ist. In Abbildung 4.51 ist ein Vergleich der zeitabhängigen Quadrupolaufspaltung einer 18%igen LLC-Phase dieses Polymers mit einer 16.6%igen LLC-Phase des Polymers PPA-Val-dec k-poly-**88**<sup>[11]</sup> aus einer Rh/Et<sub>3</sub>N-Polymerisation<sup>[11]</sup> gegenübergestellt. Obwohl die LLC-Phase des Polymers poly-**88**-u konzentrierter ist – höhere Konzentrationen verlängern die Äquilibrierungszeit – findet hier eine deutlich schnellere Einstellung des Gleichgewichtes statt.

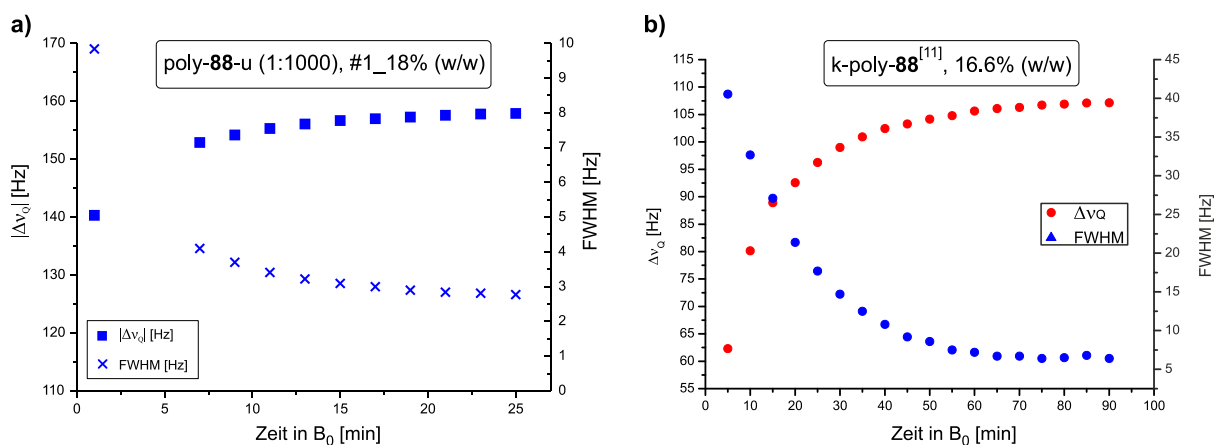


Abbildung 4.51: Zeitabhängige Quadrupolaufspaltung  $\Delta v_Q$  und die dazugehörige Halbwertsbreite FWHM (*Full Width at Half Maximum*) des Lösungsmittelsignals  $\text{CDCl}_3$  bei 300 K von a) einer 18%igen LLC-Phase des Polymers poly-**88**-u und b) einer 16.6%igen LLC-Phase des Polymers k-poly-**88**<sup>[11]</sup>. Graphik b) modifiziert nach Lit.<sup>[11]</sup>

Dass dieser Effekt nicht von der Herstellungsmethode, sondern eher von der Molmassenverteilung und der Population längerkettiger Polymere abhängt, zeigt der Vergleich in Abbildung 4.52. Hier ist die zeitabhängige Quadrupolaufspaltung von 20%igen (w/w) LLC-Phasen der beiden PPA-Val-dec Polymere aus der Rh-TPV Katalyse in einem Kolben gezeigt. Hieraus wird deutlich, dass der Verlauf von poly-**88**-p stark dem Verlauf von k-poly-**88**<sup>[11]</sup> ähnelt. Im Gegenzug zeigt der Verlauf der Probe mit poly-**88**-q eine deutlich schnellere Äquilibration. Zur Erinnerung: die GPC Analyse von poly-**88**-p ergab das Vorhandensein von mehreren Polymerpopulationen und einen PDI-Wert des Hauptsignals von 1.41 (vgl. Abbildung 4.38, Seite 118). Die GPC Analyse von poly-**88**-q zeigte ein besseres Ergebnis mit einem PDI-Wert des Hauptsignals von 1.14 (vgl. Abbildung 4.39, Seite 119).



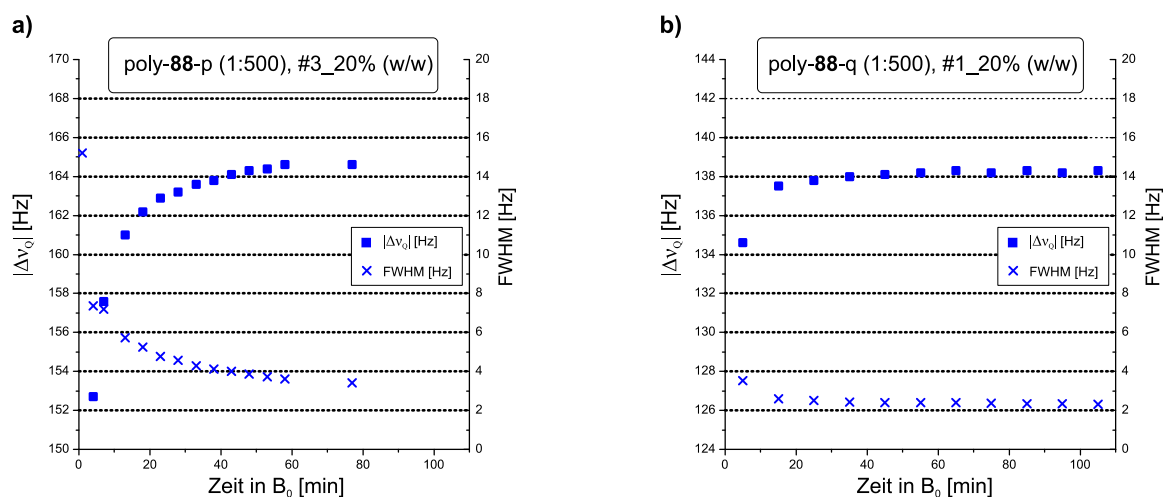


Abbildung 4.52: Zeitabhängige Quadrupolaufspaltung  $\Delta v_Q$  und die dazugehörige Halbwertsbreite FWHM (*Full Width at Half Maximum*) des Lösungsmittelsignals  $CDCl_3$  bei 300 K von a) einer 20%igen (w/w) LLC-Phase des Polymers poly-88-p und b) einer 20%igen (w/w) LLC-Phase des Polymers poly-88-q. Beide Polymere wurden in einem Kolben mittels Rh-TPV hergestellt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ein Herstellungsweg-unabhängiger Zusammenhang zwischen LLC-Phasen-Eigenschaften (temperatur-/ zeitabhängige Quadrupolaufspaltung) und der Molmassenverteilung (PDI, unimodale/ multimodale Molmassenverteilung) von PPA-Val-dec Polymeren besteht.

#### 4.5.1.3 Orientierende Eigenschaften

Um die Vergleichbarkeit mit alternativen Alignmentmedien zu wahren, wurden die Studien zu den orientierenden Eigenschaften der Polyacetylene mit den Enantiomeren des Isopinocampheols (IPC) durchgeführt. In Abbildung 4.53 sind die Strukturen von (+) IPC **94** und (-) IPC *ent*-**94**, sowie das Strukturmodell von (-) IPC dargestellt.

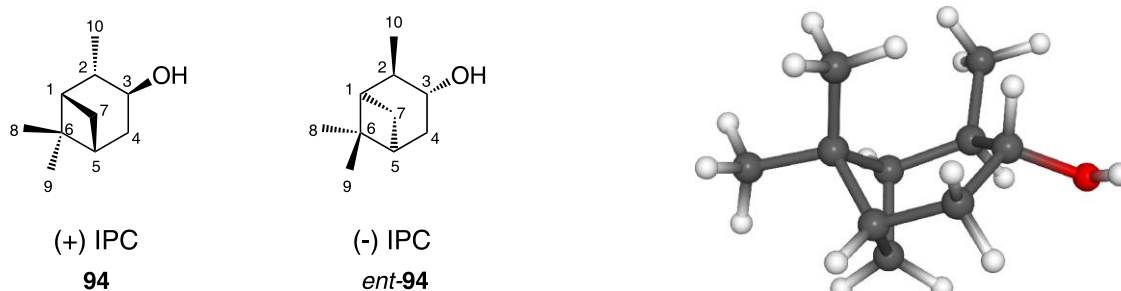


Abbildung 4.53: Strukturformeln von (+) IPC **94** und (-) IPC *ent*-**94** mit Nummerierung der Kohlenstoffatome, sowie das Strukturmodell von (-) IPC.

Die Verwendung dieser Verbindung hat folgende Vorteile. Beide Enantiomere sind kommerziell in hoher Reinheit und relativ kostengünstig verfügbar. Bei IPC handelt es sich zudem um ein starres, kleines Molekül, welches, bedingt durch die hohe Signaldispersion, eine Auswertung von bis zu 11 RDCs ( $^1D_{CH}$ -Kopplungen) ermöglicht.

Die Berechnung der RDCs ( $D_{CH}$ -Kopplungen) erfolgt durch die bereits vorgestellte Gleichung (6), wobei  $T_{CH}$  die Gesamtkopplungskonstante und  $J_{CH}$  die skalare isotrope Kopplungskonstante darstellen.

$$T_{CH} = J_{CH} + 2D_{CH} \quad (6)$$

Durch CLIP-HSQC-Messungen<sup>[168]</sup> können die Gesamtkopplungskonstante  $T_{CH}$  aus einer LLC-Phase und die skalare  $J_{CH}$ -Kopplung aus isotroper Lösung extrahiert werden. Die Vorgehensweise zur Bestimmung einer Kopplung in einem CLIP-HSQC-Spektrum ist beispielhaft für eine C2-H2 Gesamtkopplungskonstante ( $T_{C2-H2}$ ) in Abbildung 4.54 gezeigt.

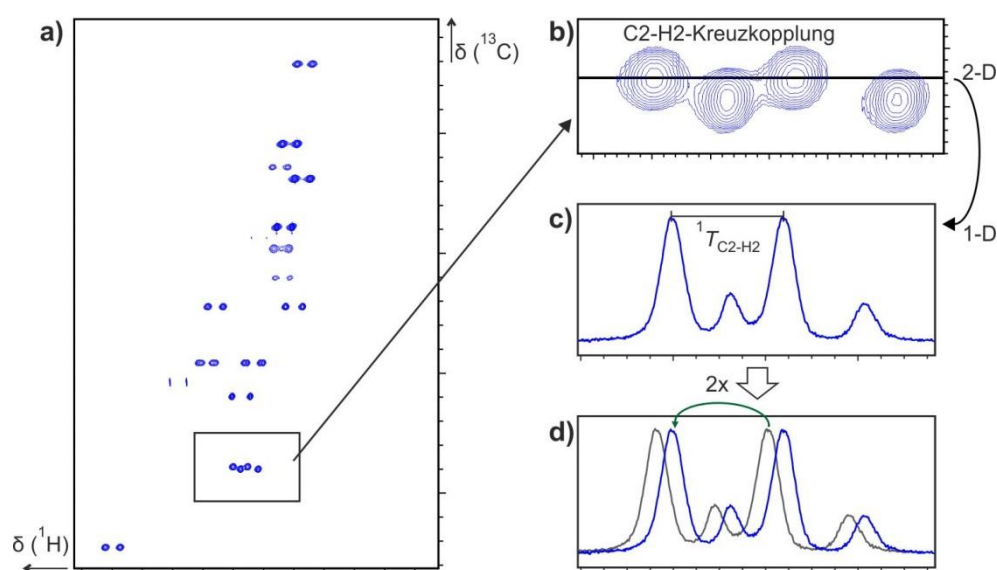


Abbildung 4.54: Ermittlung der Gesamtkopplungskonstante am Beispiel einer C2-H2 Kopplung von IPC. Bild a) zeigt schematisch ein CLIP-HSQC Spektrum. Das Kreuzsignal von C2-H2 wird durch das Auslesen der F2-Spur aus dem 2-dimensionalen Spektrum (b) in ein 1-dimensionales Spektrum (c) extrahiert. Das Spektrum von (c) wird dupliziert, mit dem ursprünglichen Spektrum übereinander gelegt und das rechte Signalmaximum auf das linke Maximum möglichst deckungsgleich verschoben (d). Die Verschiebung in [Hz] entspricht der Gesamtkopplungskonstante  $T_{CH}$ .

Die so ermittelte Verschiebung in [Hz] stellt die Gesamtkopplungskonstante dar, welche nun unter Verwendung der isotropen Kopplung  $^1J_{CH}$  nach Gleichung (6) die Berechnung der jeweiligen residualen Kopplung  $^1D_{CH}$  erlaubt. Durch dieses Vorgehen ist es bei guter Spektrum-Qualität möglich alle Gesamtkopplungskonstanten und damit auch alle RDCs des

Analyten zu bestimmen. Die  $^1D_{CH}$ -Kopplungen der drei Methylgruppen (C8-H8, C9-H9 und C10-H10) von IPC werden entsprechend der Literatur<sup>[169]</sup> in  $^1D_{CC}$ -Kopplungen umgerechnet.

Vor jeder CLIP-HSQC-Messung wird durch ein 2D- $^2H$ -imaging-Experiment, welches von R. GIL und B. LUY entwickelt wurde, die Homogenität einer jeden LLC-Probe untersucht und bestätigt (siehe hierfür Abschnitt 6.6.2).<sup>[140]</sup>

Erste Unterschiede zwischen den im Kolben bzw. im Reaktor hergestellten Polymeren, äußern sich bereits bei der Betrachtung der CLIP-HSQC-Spektren. Während die Untersuchungen von (+) IPC **94** und (-) IPC *ent-94* in jeweils 20%igen (w/w) LLC-Phasen der Polymere poly-**88**-p und poly-**88**-q ohne Probleme möglich war, konnte in einer 20%igen (w/w) LLC-Phase des Polymers poly-**88**-s lediglich das (+) IPC **94** untersucht werden. Das Spektrum mit dem Analyten *ent-94* konnte durch eine wahrscheinlich zu starke Orientierung des Analyten an das Polymer nicht ausgewertet werden (Abbildung 4.55).

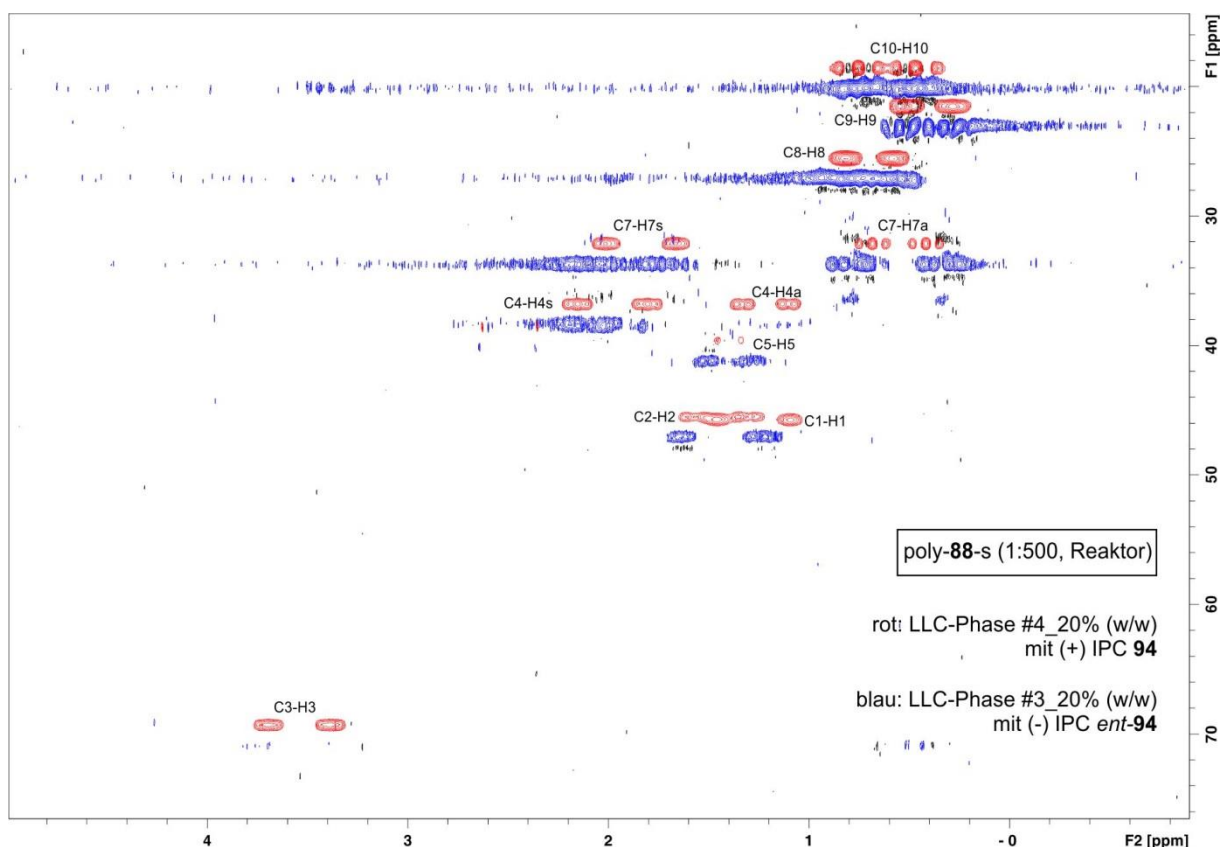


Abbildung 4.55: Zwei übereinander gelagerte CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K,  $CDCl_3$ ) des Polymers poly-**88**-s. Kreuzsignale in rot zeigen das Spektrum der LLC-Phase #4\_20% (w/w) mit (+) IPC **94** und in blau das Spektrum der LLC-Phase #3\_20% (w/w) mit (-) IPC *ent-94*.

Ein ähnliches Ergebnis zeigen die Untersuchungen von 20%igen (w/w) LLC-Phasen des Polymers poly-**88-r**, sodass eine erfolgreiche Untersuchung beider IPC Enantiomere erst in 17%igen (w/w) LLC-Phasen der Polymere poly-**88-r** und poly-**88-s** möglich war. Zwar konnten nun genügend Kopplungen aus den Spektren mit (-) IPC extrahiert werden, die allgemeine Spektren-Qualität war jedoch etwas schlechter, als die der Spektren mit (+) IPC. Dies äußert sich vor allem in einer etwas höheren Linienbreite der Kopplungen, welche teilweise zusätzlich starke Kopplungsartefakte aufweisen. Da diese Effekte auch bei Spektren mit den Polymeren poly-**88-t** und poly-**88-u** beobachtet wurden, muss es mit der Eigenschaft der Polymere, welche in einem Reaktor hergestellt wurden, zusammenhängen. Wie Abbildung 4.56 beispielhaft für das Polymer poly-**88-u** mit 17%igen LLC Phasen zeigt, ist die Spektren-Qualität dennoch sehr gut.

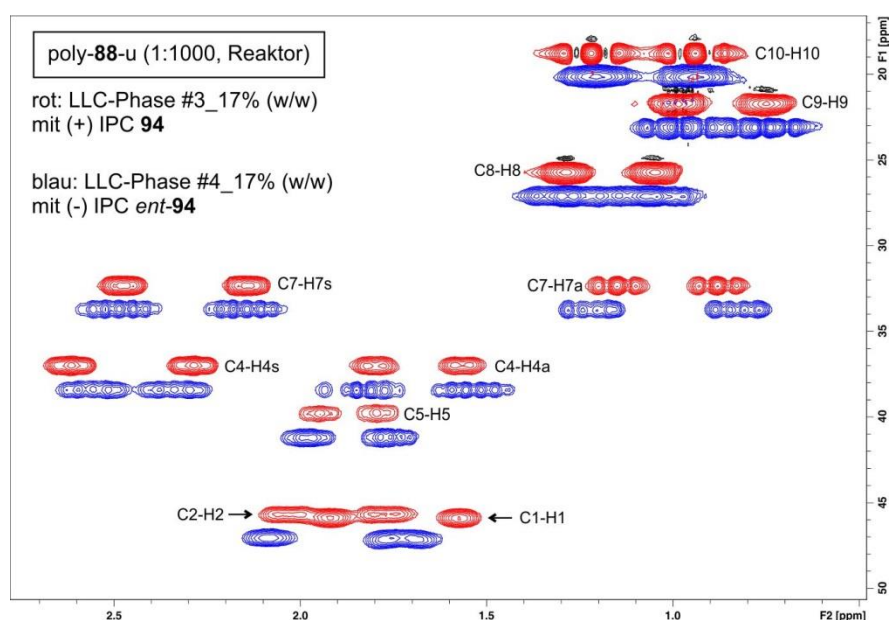


Abbildung 4.56: Ausschnitt aus zwei übereinander gelagerten CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ) des Polymers poly-**88-u**. Signale in rot zeigen das Spektrum der LLC-Phase #3\_17% (w/w) mit (+) IPC **94** und in blau das Spektrum der LLC-Phase #4\_17% (w/w) mit (-) IPC *ent-94*.

Die schlechte Auflösung der C1-H1 und C2-H2-Kreuzkopplungen von (-) IPC ist in der oben gezeigten Abbildung deutlich sichtbar und führt dazu, dass diese zwei Kopplungen nicht bestimmt werden können. Die übrigen  $^1\text{D}$ -Kopplungen aus den oben gezeigten LLC Phasen können jedoch extrahiert werden und sind in Abbildung 4.57 in einem Balkendiagramm gezeigt. Daraus ist klar ersichtlich, dass ein Enantiomeren-differenzierender Effekt vorliegt, da verschieden große RDCs bei (+) und (-) IPC mit teilweise sogar einem Vorzeichenwechsel ermittelt werden konnten.

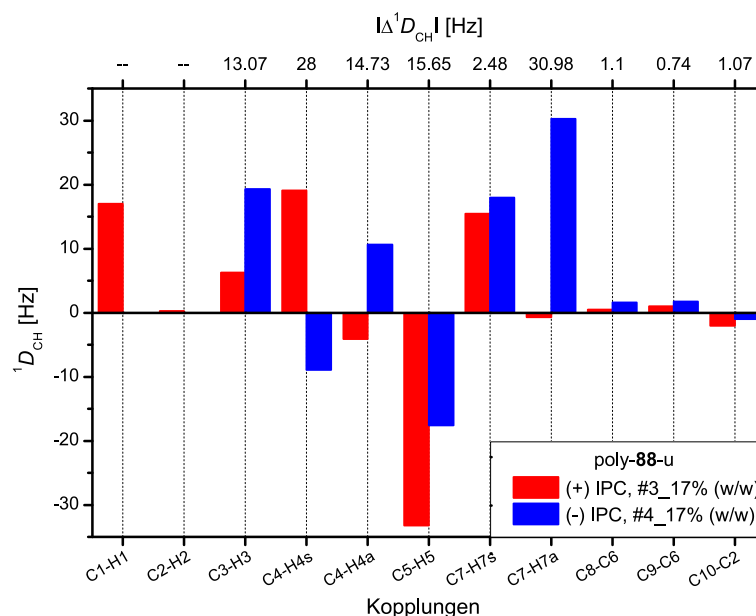


Abbildung 4.57: Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ) mit poly-**88-u** LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #3\_17% (w/w) mit  $\Delta v_{\text{Q(vor CLIP)}}=148.0$  Hz und  $\Delta v_{\text{Q(nach CLIP)}}=149.1$  Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #4\_17% (w/w) mit  $\Delta v_{\text{Q(vor CLIP)}}=145.1$  Hz und  $\Delta v_{\text{Q(nach CLIP)}}=146.0$  Hz.

Durch eine weitere Verdünnung der LLC-Phase auf 15% (w/w) von poly-**88-u** wurde versucht die Spektren-Qualität weiter zu verbessern. Auch hier sind die ermittelten RDCs für (+) und (-) IPC in Abbildung 4.58 gezeigt.

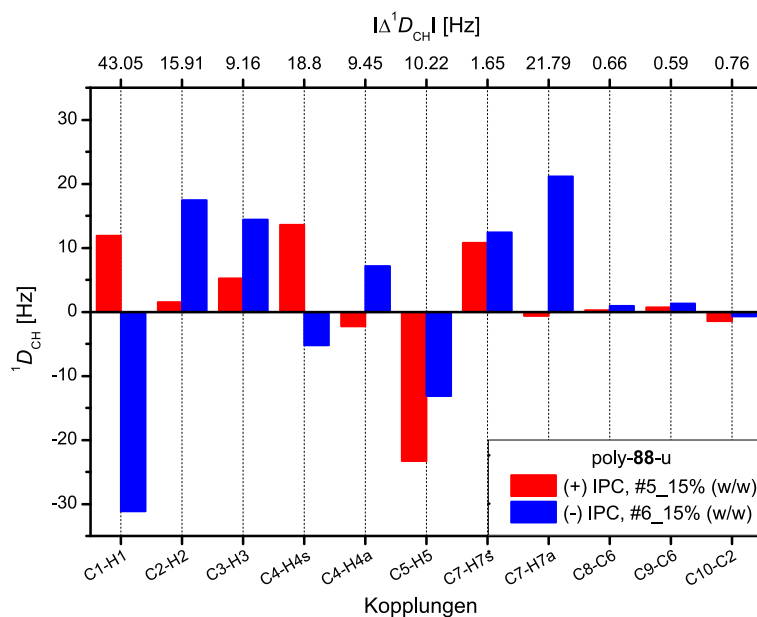


Abbildung 4.58: Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ) mit poly-**88-u** LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #5\_15% (w/w) mit  $\Delta v_{\text{Q(vor CLIP)}}=104.1$  Hz und  $\Delta v_{\text{Q(nach CLIP)}}=105.1$  Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #6\_15% (w/w) mit  $\Delta v_{\text{Q(vor CLIP)}}=103.5$  Hz und  $\Delta v_{\text{Q(nach CLIP)}}=104.6$  Hz.

Abbildung 4.58 zeigt, dass eine Verdünnung der LLC-Phase in der Tat zur Auswertung aller Kopplungen von (-) IPC verhilft. Die Größen der Kopplungen der beiden IPC-Enantiomere können innerhalb der gleichen Probenkonzentration ohne Bedenken gegenübergestellt werden, da die gemessene Quadrupolaufspaltung jeweils vor und nach der CLIP-HSQC-Messung einen fast identischen Wert besitzen. Wie erwartet, liefern die 15%igen LLC-Phasen etwas kleinere RDCs, diese skalieren jedoch linear mit der Quadrupolaufspaltung im Vergleich zu 17%igen LLC-Phasen.

Die Schwierigkeit der Bestimmung der C1-H1 und C2-H2-Kopplungen von (-) IPC muss mit der Art der Orientierung des Analyten zusammenhängen. Denn LLC-Phasen mit dem Polymer PPA-D-Val-dec poly-*ent*-**88** zeigen inverses Verhalten. Hier besitzt das CLIP-HSQC-Spektrum einer LLC-Phase mit (-) IPC die bessere Qualität, als das Spektrum mit (+) IPC (Abbildung 4.59).

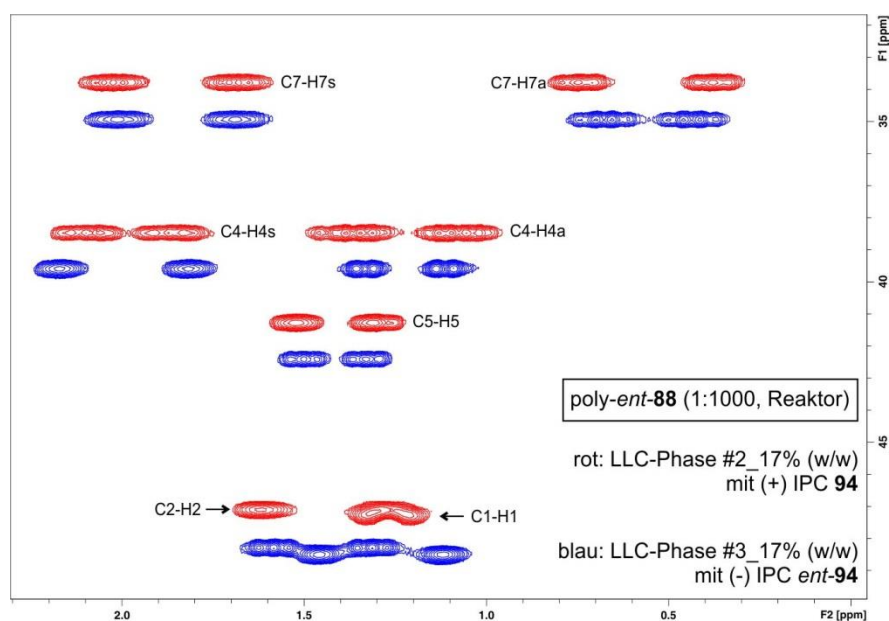


Abbildung 4.59: Ausschnitt aus zwei übereinander gelagerten CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ) des Polymers poly-*ent*-**88**. Signale in rot zeigen das Spektrum der LLC-Phase #2\_17% (w/w) mit (+) IPC **94** und in blau das Spektrum LLC-Phase #3\_17% (w/w) mit (-) IPC *ent*-**94**.

Der Vergleich zwischen den Orientierungen von (-) IPC bei poly-**88**-u und (+) IPC bei poly-*ent*-**88** ist ein schönes Beispiel für enantiomorphe Wechselwirkungen. Dabei geben gerade die C1-H1 und C2-H2-Kreuzkopplungen einen visuellen Eindruck von der Orientierung der Analyten unter dieser Konstellation.

---

Zwar sagen die bereits vorgestellten Ergebnisse (verschieden große RDCs bei (+) und (-) IPC bei gleichem Polymer) aus, dass ein Enantiomeren-differenzierender Effekt vorliegt, der Grad der Enantiodifferenzierung wird jedoch unter Verwendung der berechneten Alignment-Tensoren ermittelt. Die Thematik der RDC-basierten Strukturanalytik wurde bereits in Abschnitt 2.2.2 vorgestellt und kann dort gegebenenfalls nachgelesen werden.

Von allen in diesem Kapitel beschriebenen Chargen der Polymere PPA-D/L-Val-dec wurden LLC Phasen mit (+) IPC und mit (-) IPC hergestellt, mittels CLIP-HSQC-Spektren die RDCs extrahiert und für jede Probe ein Alignment-Tensor berechnet.

Die berechneten Alignment-Tensoren ermöglichen einen quantitativen Vergleich in Hinblick auf mögliche Enantiodifferenzierung der Alignment-Medien untereinander, indem der Cosinus des Intertensor-Winkels, der sogenannte *generalized cosine*  $\beta$  ( $\cos\beta_{\text{gen}}$ ) (GCB-Wert), betrachtet wird.<sup>[141],[134f]</sup> Der Betrag von  $\cos\beta_{\text{gen}}$  kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen, wobei 1 für kollineare Tensoren (identische Orientierung der Analyten) und 0 für orthogonale Tensoren (maximal verschieden orientierte Analyten) steht. Dabei beschreibt ein heterochiraler Tensorvergleich (Vergleich zwischen (+) und (-) IPC) das enantiodifferenzierende Vermögen der Alignmentmedien und ein homochiraler Tensorvergleich (Vergleich zwischen (+) und (+) IPC bzw. zwischen (-) und (-) IPC) die Reproduzierbarkeit der Messungen (vgl. hierzu Abbildung 2.26, Seite 45).

Tabelle 4.7 zeigt den Vergleich aus allen berechneten Tensoren der LLC-Phasen mit den Polymeren PPA-D/L-Val-dec und zusätzlich aus den literaturbekannten Tensoren des Polymers k-poly-**88**<sup>[11]</sup>. Es sei noch darauf hingewiesen, dass in dieser Tabelle alle untersuchten LLC-Phasen-Paare zum Tensor-Vergleich vorgestellt werden. Die angegebenen GCB-Werte aus dem jeweiligen Probenpaar sind dabei farblich kodiert. Für den Bereich der GCB Werte zwischen 0 und 1 ist ein abstufer Farberlauf von rot nach grün gezeigt.

Im Anhang sind für alle Proben die ermittelten RDCs in Balkendiagrammen, sowie die Korrelationen aus den ermittelten RDCs ( $D_{\text{exp}}$ ) und kalkulierten RDCs ( $D_{\text{calc}}$ ) gezeigt.



Tabelle 4.7: Betrag der GCB-Werte aus dem Alignment-Tensor-Vergleich der LLC-Proben mit (+) IPC (rosa Felder) und (-) IPC (hellblaue Felder) der Polymere PPA-Val-dec. Die zum Vergleich verwendeten Tensoren von k-poly-88<sup>[11]</sup> sind der Literatur<sup>[11]</sup> entnommen.

			Rh/Et <sub>3</sub> N-Poly		Rh-TPV-Poly im Kolben				Rh-TPV-Polymerisation im Reaktor											
[a]			k-poly-88 <sup>[11]</sup>		poly-88-p		poly-88-q		poly-88-r		poly-88-s		poly-88-t		poly-88-u				poly-ent-88	
	[b]		[d]	[d]	#1	#2	#2	#1	#3	#4	#5	#6	#3	#4	#3	#4	#5	#6	#2	#3
		[c]	19%	19%	18%	20%	20%	20%	17%	17%	17%	17%	17%	17%	17%	17%	15%	15%	17%	17%
k-poly-88 <sup>[11]</sup>	[d]	19%	1.000	0.106	0.985	0.080	0.934	0.167	0.985	0.016	0.990	0.019	0.994	0.041	0.973	0.028	0.977	0.030	0.009	0.997
	[d]	19%	0.106	1.000	0.165	0.827	0.228	0.538	0.012	0.940	0.028	0.933	0.044	0.920	0.002	0.961	0.001	0.956	0.926	0.126
poly-88-p	#1	18%	0.985	0.165	1.000	0.075	0.980	0.212	0.941	0.016	0.952	0.010	0.963	0.015	0.919	0.064	0.928	0.058	0.009	0.995
	#2	20%	0.080	0.827	0.075	1.000	0.038	0.917	0.094	0.969	0.100	0.974	0.092	0.980	0.090	0.950	0.104	0.954	0.975	0.083
poly-88-q	#2	20%	0.934	0.228	0.980	0.038	1.000	0.213	0.862	0.069	0.877	0.062	0.896	0.036	0.830	0.118	0.840	0.103	0.046	0.957
	#1	20%	0.167	0.538	0.212	0.917	0.213	1.000	0.120	0.791	0.137	0.804	0.138	0.822	0.098	0.748	0.120	0.762	0.815	0.191
poly-88-r	#3	17%	0.985	0.012	0.941	0.094	0.862	0.120	1.000	0.064	0.999	0.065	0.997	0.082	0.998	0.029	0.999	0.019	0.046	0.970
	#4	17%	0.016	0.940	0.016	0.969	0.069	0.791	0.064	1.000	0.063	1.000	0.051	0.998	0.070	0.997	0.079	0.997	0.997	0.008
poly-88-s	#5	17%	0.990	0.028	0.952	0.100	0.877	0.137	0.999	0.063	1.000	0.064	0.999	0.083	0.995	0.026	0.997	0.018	0.047	0.977
	#6	17%	0.019	0.933	0.010	0.974	0.062	0.804	0.065	1.000	0.064	1.000	0.052	0.999	0.069	0.996	0.079	0.996	0.997	0.012
poly-88-t	#3	17%	0.994	0.044	0.963	0.092	0.896	0.138	0.997	0.051	0.999	0.052	1.000	0.071	0.991	0.013	0.994	0.007	0.038	0.984
	#4	17%	0.041	0.920	0.015	0.980	0.036	0.822	0.082	0.998	0.083	0.999	0.071	1.000	0.085	0.992	0.096	0.993	0.998	0.035
poly-88-u	#3	17%	0.973	0.002	0.919	0.090	0.830	0.098	0.998	0.070	0.995	0.069	0.991	0.085	1.000	0.036	0.999	0.024	0.047	0.953
	#4	17%	0.028	0.961	0.064	0.950	0.118	0.748	0.029	0.997	0.026	0.996	0.013	0.992	0.036	1.000	0.044	0.999	0.992	0.038
	#5	15%	0.977	0.001	0.928	0.104	0.840	0.120	0.999	0.079	0.997	0.079	0.994	0.096	0.999	0.044	1.000	0.033	0.057	0.959
	#6	15%	0.030	0.956	0.058	0.954	0.103	0.762	0.019	0.997	0.018	0.996	0.007	0.993	0.024	0.999	0.033	1.000	0.995	0.036
poly-ent-88	#2	17%	0.009	0.926	0.009	0.975	0.046	0.815	0.046	0.997	0.047	0.997	0.038	0.998	0.047	0.992	0.057	0.995	1.000	0.007
	#3	17%	0.997	0.126	0.995	0.083	0.957	0.191	0.970	0.008	0.977	0.012	0.984	0.035	0.953	0.038	0.959	0.036	0.007	1.000

- [a]: Literaturbekanntes Polymer k-poly-88<sup>[11]</sup> aus der Rh/Et<sub>3</sub>N-Polymerisation. Polymere poly-88-p und poly-88-q wurden in einem Kolben mittels Rh-TPV und einem Verhältnis von 1:500 hergestellt. Die restlichen Polymere wurden mittels Rh-TPV in einem Reaktor mit den Verhältnissen: poly-88-r mit 1:500, poly-88-s mit 1:500, poly-88-t mit 1:750, poly-88-u mit 1:1000 und poly-ent-88 mit 1:1000 hergestellt.
- [b]: Probennummer der LLC-Phase des jeweiligen Polymers. Die Proben mit (+) IPC sind rosa hinterlegt, die Proben mit (-) IPC sind hellblau hinterlegt.
- [c]: Konzentration der LLC-Phase der jeweiligen Probe in [% (w/w)].
- [d]: Für die genaue Probenzusammensetzung siehe Dissertation von ALEXIS KRUPP, Polymer AK-259.

Zusammenfassend können anhand dieser Tabelle folgende Aussagen gemacht werden:

- Die Polymere poly-88-p und poly-88-q (beide in einem Kolben mittels Rh-TPV polymerisiert) zeigen sowohl im homochiralen, als auch im heterochiralen Vergleich eine erhöhte Streuung der GCB-Werte. Auch der Vergleich mit den Polymeren aus dem Reaktor (poly-88-r, poly-88-s, poly-88-t und poly-88-u) unterliegt vor allem im homochiralen Fall einer gewissen Streuung.



- Im Vergleich dazu liefern die in einem Reaktor hergestellten Polymere poly-**88-r**, poly-**88-s**, poly-**88-t** und poly-**88-u** im homochiralen Vergleich GCB-Werte zwischen 0.991 und 0.9999. Das bedeutet, dass das (+) IPC bzw. das (-) IPC in jeder Polymerprobe jeweils nahezu identisch orientiert wird. Somit wird die Reproduzierbarkeit der Polymereigenschaften auf makromolekularer Ebene (GPC-, CD-Analysen) und auf der Ebene einer Molekülorientierung in einer LLC-Phase bestätigt. Zudem besitzen die GCB-Werte im heterochiralen Vergleich Werte um  $\sim 0.06$ , was eine reproduzierbare, sehr gute Enantiodifferenzierung der Medien belegt.
- Der homochirale Vergleich der literaturbekannten Tensoren des Polymers k-poly-**88**<sup>[11]</sup> mit den oben diskutierten Polymeren zeigt deutlich abweichende Werte zu den Polymeren aus der Kolben-Polymerisation. Der homochirale Vergleich zu den Polymeren aus dem Reaktor ist zwar etwas besser, spricht aber mit GCB-Werten zwischen 0.920 und 0.994 für eine geringfügig verschiedene Orientierung des Analyten.
- Bei der Betrachtung des Polymers poly-*ent*-**88**, welches ebenfalls in einem Reaktor hergestellt wurde, zeigt der enantiomorphe Vergleich (sollten kollineare Tensoren sein) zu anderen Polymeren aus einem Reaktor in sich konsistente Ergebnisse mit GCB-Werten von 0.953 bis 0.998. Damit unterstreicht auch dieser Vergleich die reproduzierbaren Orientierungseigenschaften der PPA-Val-dec Polymere aus der Reaktor-unterstützten Rh-TPV-Polymerisation.

#### 4.5.1.4 Fazit aus dem Vergleich der PPA-(L/D)-Val-dec-Polymere poly-88

Die Methode der Rh-TPV-initiierten Polymerisation von Valin-substituierten Phenyl-acetylenen ermöglicht die Herstellung von Polymeren mit kontrollierten, einheitlichen Kettenlängen und einer schmalen Molmassenverteilung. Dies erlaubt die Untersuchung eines möglichen Einflusses der Polydispersität auf das orientierende Verhalten der Polymere von Testanalyten in einer LLC-Phase.

In Abbildung 4.60 sind die Polymerisationsmethoden und die Polymereigenschaften der erhaltenen Polymere gegenübergestellt. Darin ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen den Molmassenverteilungen der Polymere und der Eigenschaften der Polymere in einer LLC-Phase (temperaturabhängige  $\Delta v_Q$ , Orientierungseigenschaften) erkennbar. Ein mögliche Erklärung hierfür könnte die folgende sein: Ein Anteil kurzer und/oder langer Polymerketten

führt zu einer Art „Störung“ des Gesamtensembles an Mesogenen in einer LLC-Phase. Diese „Störung“ führt zu Verschlechterung der LLC-Phasenstabilität (besonders gut dargestellt in Abbildung 4.43) und beeinträchtigt zusätzlich die Wechselwirkung zwischen dem Analyten und dem Polymer, was im zeitlichen Mittel zu einer etwas veränderten Orientierung des Analyten führt.

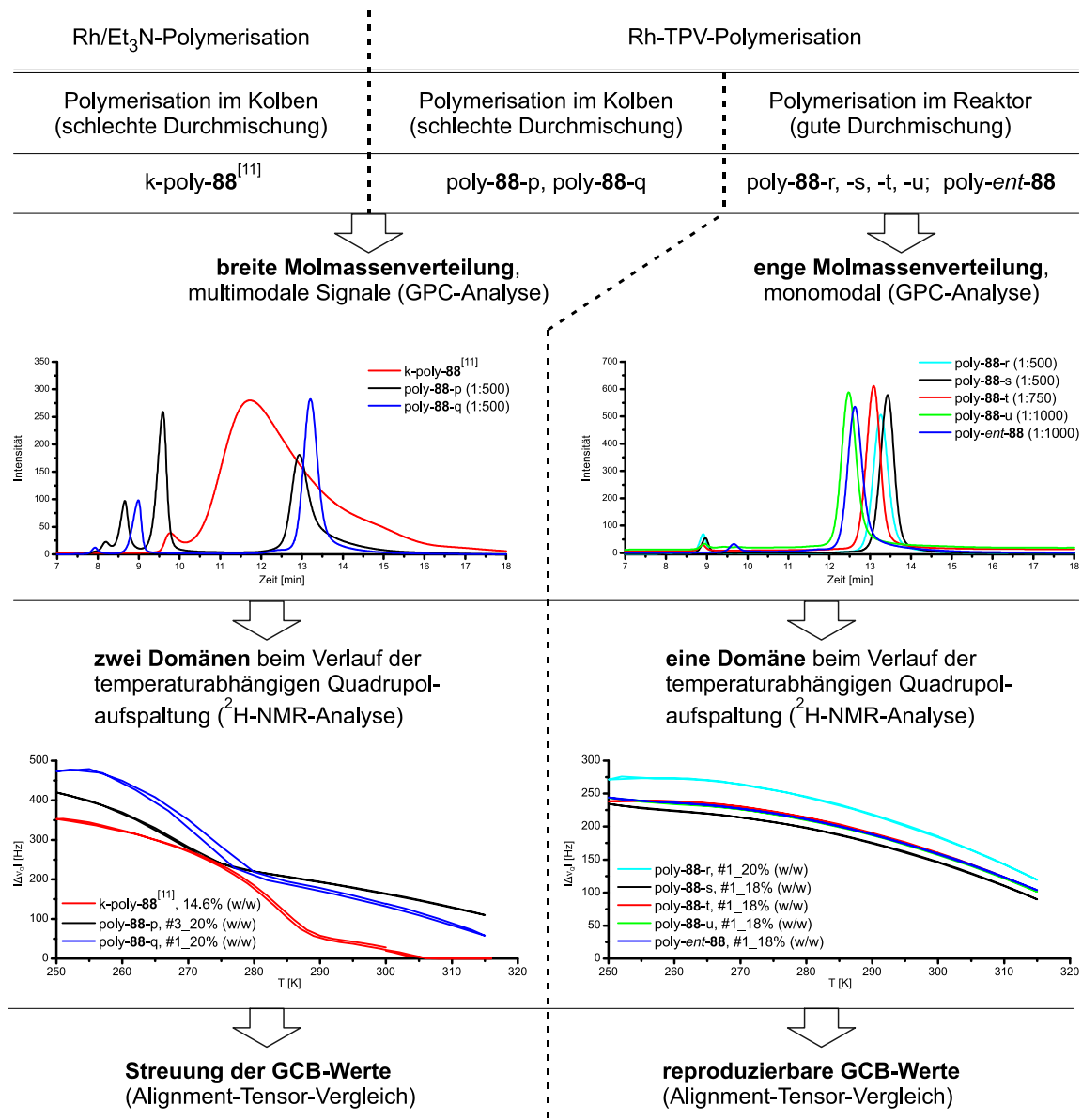


Abbildung 4.60: Gegenüberstellung der Polymerisationsmethoden mit den resultierenden Polymereigenschaften.

Diese Tabelle beschreibt allerdings nur die Zusammenfassung der Ergebnisse aus diesem Kapitel. Es soll keine absolut-gültige Aussage darüber machen, dass die Rh-TPV-Polymerisationsmethode in einem Kolben nur Polymere mit einer breiten Molmassenverteilung liefert.

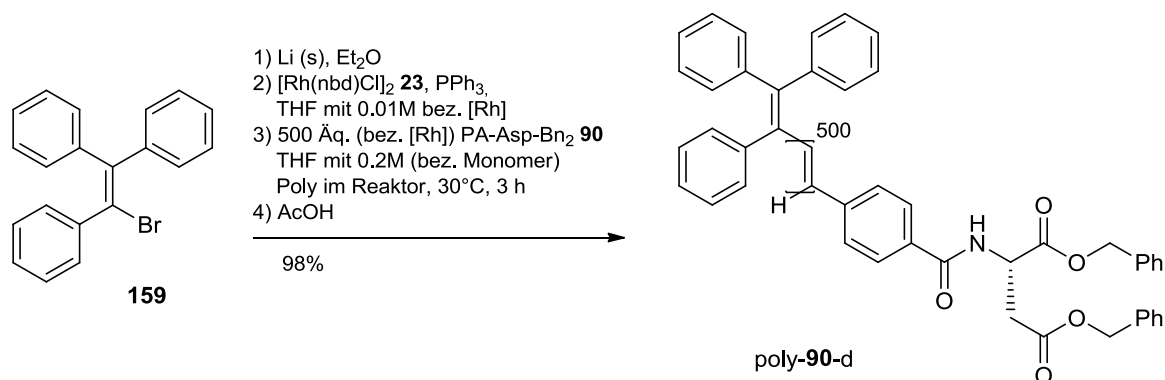
---

Dass dies nicht der Fall ist wurde bereits in Abschnitt 4.1.3 durch Polymerisation von kleineren Mengen des Monomers **88** bewiesen. Vielmehr hängt die Molmassenverteilung der Polymere mit der Durchmischbarkeit der Polymerisationslösung zusammen, was sich bei diesen Scale-up-Polymerisationen in einem Kolben als problematisch erwiesen hat. Durch die Anpassung der Polymerisationsbedingungen – Verwendung eines Reaktors – konnte die Problematik der schlechten Durchmischbarkeit behoben werden. Damit konnten in fünf Polymerisationschargen insgesamt 40 Gramm des Polymers PPA-L-Val-dec poly-**88** und 5 Gramm des Polymers PPA-D-Val-dec poly-*ent*-**88** hergestellt und reproduzierbare Ergebnisse bezüglich Polymergrößen, Molmassenverteilung und Orientierungseigenschaften des Testanalyten IPC erhalten werden. Damit kann das Polymer PPA-Val-dec poly-**88** einer breiten Benutzergruppe für NMR-basierte Strukturanalysen zur Verfügung gestellt werden, was das übergeordnete Ziel dieser Arbeit darstellte.

#### 4.5.2 PPA-Asp-Bn<sub>2</sub> poly-90

Bei PPA-Asp-Bn<sub>2</sub> poly-90 handelt es sich ebenfalls um ein Polymer, welches bereits in meiner Masterarbeit erfolgreich auf Enantiomeren-differenzierende Eigenschaften untersucht wurde.<sup>[135]</sup> Im Vergleich zu poly-88 hat dieses Polymer den Vorteil, dass der nahezu gesamte aliphatische Bereich in einem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum signalfrei ist, was die Auswertung von Analyt-Spektren erleichtert. Außerdem konnte gezeigt werden, dass mit dem Polymer aus der Rh/Et<sub>3</sub>N-Polymerisation (k-poly-90<sup>[170]</sup>) eine Enantiomeren-Differenzierung zwischen (+) IPC 94 und (-) IPC *ent*-94 selbst bei 8%igen (w/w) LLC-Phasen und einer Messtemperatur von 250 K, mit einem GCB-Wert von 0.28 möglich ist.<sup>[170]</sup> Eine andere sehr interessante Eigenschaft dieses Polymers (k-poly-90<sup>[170]</sup> und k-poly-90<sup>[135]</sup>) ist die helikale Inversion, welche mittels CD-Spektroskopie in einem Temperaturbereich zwischen -10°C und +10°C detektiert werden konnte.<sup>[135]</sup> Durch eine Polymerisation mittels Rh-TPV sollten nun die Alignment-Eigenschaften untersucht und verglichen werden. Zusätzlich sollte überprüft werden, ob diese helikale Inversion, ähnlich wie das Verhalten von poly-96 (Abschnitt 4.3), mit der Polymerisationsart zusammenhängt.

Nachdem mehrere erfolgreiche Polymerisationsversuche von PA-Val-dec 88 in einem Reaktor durchgeführt werden konnten, wurde das Polymerisationsprotokoll auf das Monomer 90 angewandt und das Polymer poly-90-d in einem 5 Gramm-Maßstab hergestellt (Schema 4.44).



Schema 4.44: 5 Gramm-Polymerisationsversuch von PA-Asp-Bn<sub>2</sub> 90 mittels Rh-TPV in einem Reaktor.

Das Polymer konnte mit einer Ausbeute von 98% erhalten werden, die GPC-Untersuchung zeigt jedoch das Vorhandensein einer trimodalen Polymermassenverteilung (Abbildung 4.61, a). Da alle im Vorfeld mittels Rh-TPV hergestellten poly-90 Polymere eine multimodale Polymermassenverteilung in der GPC-Analyse aufwiesen, bestand der Verdacht,

dass starke *inter*- und *intra*-molekulare Wechselwirkungen der Polymere zu Aggregationen führten und dadurch das tatsächliche Ergebnis verfälschen. Durch einen Zusatz von Diethanolamin (DEA) zum Laufmittel THF sollten mögliche *inter*- und *intra*-molekulare Wechselwirkungen soweit herabgesetzt werden, dass keine Polymeraggregation stattfindet (Abbildung 4.61, b).

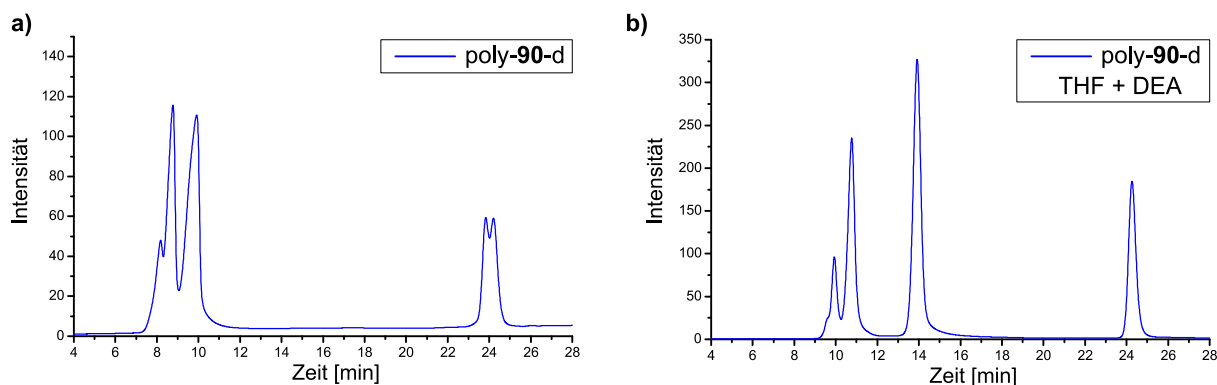


Abbildung 4.61: GPC-Untersuchung des Polymers poly-90-d mit a) nur THF als Laufmittel und b) THF+Diethanolamin (DEA) als Laufmittel.

Im oben gezeigten Vergleich sieht man zwar einen positiven Einfluss von DEA auf das Auftrennungsverhalten der Polymere, dennoch liegt weiterhin eine trimodale Verteilung vor. Aus diesem Grund wurde zur Ausschließung der Wechselwirkungen des Polymers poly-90-d mit der stationären Phase im Arbeitskreis REHAHN (TU-Darmstadt) eine GPC-Untersuchung mit DMF als Laufmittel durchgeführt (Abbildung 4.62).

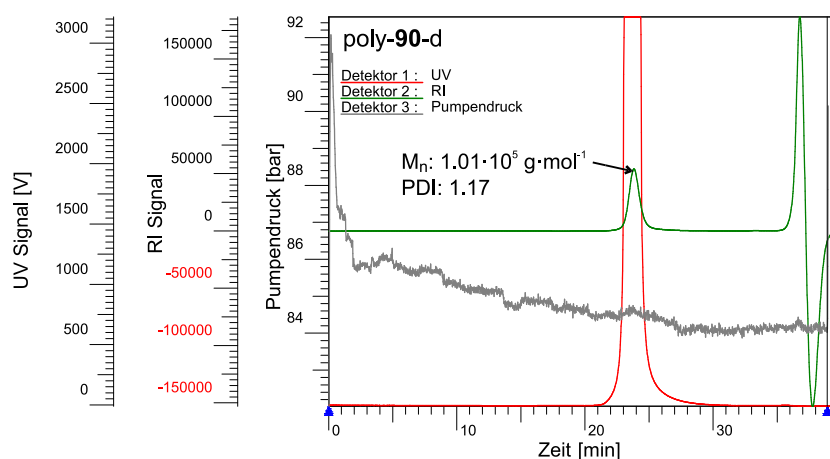


Abbildung 4.62: GPC-Untersuchung des Polymers poly-90-d mit DMF als Eluent (PMMA-Standard). Rote Linie zeigt die Messung des UV-Detektors, grüne Linie zeigt die Messung des Refraktometers und der graue Verlauf zeigt den vorherrschenden Pumpendruck während der Chromatographie. Theoretisches Molekulargewicht:  $2.21 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Erfreulicherweise war das Polymer in DMF löslich und konnte analysiert werden. Dabei zeigt sowohl der UV-, als auch der RI-Detektor jeweils nur ein Signal, was bedeutet, dass die GPC-Untersuchung mit THF als Eluent, zumindest bei diesem Polymer, keine realistische Polymermassenverteilung ergibt. Die bestimmte Größe des Polymers sollte jedoch nicht mit der tatsächlichen Größe verglichen werden, da in diesem Fall PMMA, welches sich strukturell deutlich von den PPAs unterscheidet, als Größenstandard verwendet wurde. Zum Vergleich sind die GPC-Analysen der Polymere k-poly-**90**<sup>[170]</sup> und k-poly-**90**<sup>[135]</sup> aus der Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalyse in Abbildung 4.63 gezeigt.

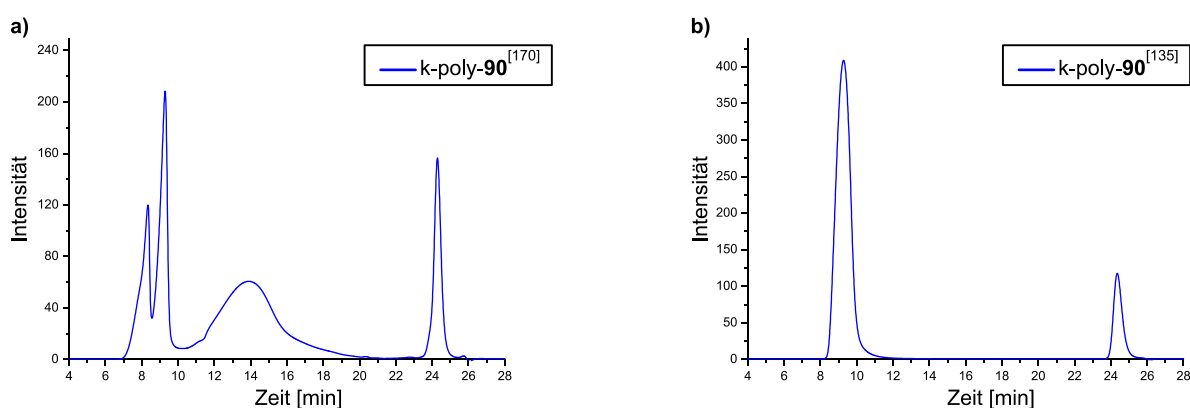


Abbildung 4.63: GPC-Untersuchung der Polymere k-poly-**90**<sup>[170]</sup> und k-poly-**90**<sup>[135]</sup> aus der Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalyse mit THF als Laufmittel.

Werden die chiroptischen Eigenschaften des Polymers poly-**90**-d mit denen des Polymers PPA-Asp-Bn<sub>2</sub> aus der Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalyse (k-poly-**90**<sup>[170]</sup> und k-poly-**90**<sup>[135]</sup>) verglichen, so wird in allen Fällen eine Inversion der helikalen Gängigkeit in einem Temperaturbereich zwischen -10°C und +10°C beobachtet. In Abbildung 4.64 sind die CD-Spektren der Polymere aus der Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalyse dargestellt. Abbildung 4.65 zeigt das CD-Spektrum des Polymers poly-**90**-d (a) und die molaren Elliptizitäten der drei Polymere bei 363 nm (b) (Maximum des 1. COTTON-Effektes).

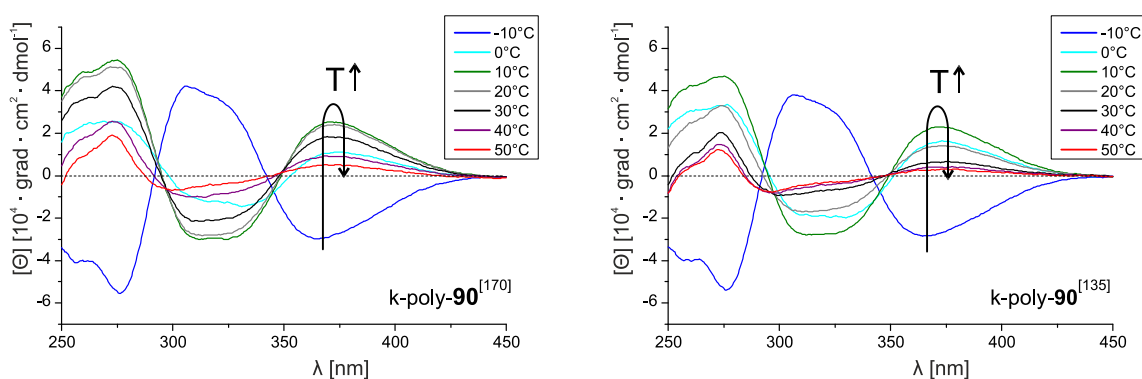


Abbildung 4.64: Temperaturabhängige CD Spektren der Polymere k-poly-**90**<sup>[170]</sup> und k-poly-**90**<sup>[135]</sup> in jeweils Chloroform.

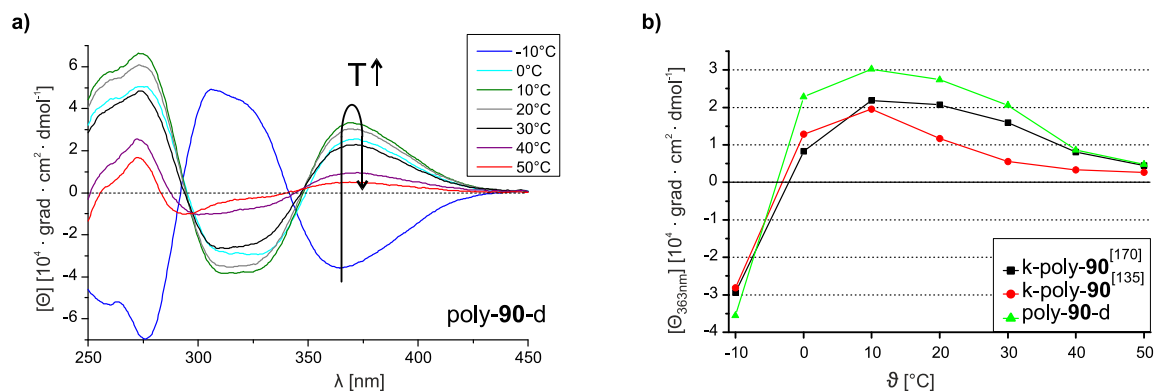


Abbildung 4.65: a) Temperaturabhängiges CD-Spektrum in Chloroform von poly-90-d (Rh-TPV-Katalyse in einem Reaktor). b) Temperaturverlauf der molaren Elliptizität bei 363 nm (Maximum des 1. COTTON-Effektes) der vorgestellten PPA-Asp-Bn<sub>2</sub> Polymere.

Dadurch wird bestätigt, dass anders als beim Polymer PPA-Val-Me poly-96 (Abschnitt 4.3), die Polymerisationsmethoden keinen Einfluss auf die thermische Stabilität des helikalen Drehsinns des Polymers PPA-Asp-Bn<sub>2</sub> poly-90 in dem untersuchten Temperaturbereich ausüben. Die Intensitäten der molaren Elliptizität sind beim Rh-TPV-initiierten Polymer zwar etwas größer, dies könnte aber mit der Molmassenverteilung der Polymere zusammenhängen, wie im letzten Kapitel beschrieben wurde.

Die Untersuchung des LLC-Phasen-Verhaltens von 20%igen (w/w) Proben des Polymers poly-90-d in CDCl<sub>3</sub> liefert folgende Erkenntnisse:

- Im Gegensatz zu allen anderen Polymeren bislang, hat sich das Polymer poly-90-d innerhalb weniger Minuten vollständig gelöst, konnte durch manuelles Drehen des NMR-Röhrchens homogenisiert werden und blieb auch bei 20% (w/w) fließfähig.
  - Vollständige LLC-Phasen-Herstellung innerhalb von ~10 Minuten ohne aufwändiges Zentrifugieren!
- Die Äquilibrationdauer der Probe bei 11.7 Tesla (500 MHz) beträgt nur wenige Minuten.
 

$\Delta\nu_{\text{Q}(2 \text{ min. in } B_0)}=384.7 \text{ Hz}$ ,  $\Delta\nu_{\text{Q}(30 \text{ min. in } B_0)}=385.2 \text{ Hz}$ ,  $\Delta\nu_{\text{Q}(100 \text{ min. in } B_0)}=385.2 \text{ Hz}$ .
- Nach dem Entfernen der LLC-Phase aus dem Magnetfeld schimmert diese im Gegenlicht, was auf eine cholesterische Mesophase hindeutet. Im Gegensatz zu anderen Polymeren aus den Scale-up-Versuchen bleibt dieses Schimmern noch etwa eine Stunde erhalten (Abbildung 4.66). In dieser Zeit ist die Probe nicht fließfähig.



Abbildung 4.66: Schimmern einer 20%igen (w/w) LLC-Phase (in  $\text{CDCl}_3$ ) des Polymers poly-**90-d** im Gegenlicht.

In Abbildung 4.67 ist die temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung von 20%igen (w/w) LLC-Phasen der Polymere k-poly-**90**<sup>[135]</sup> und poly-**90-d** gezeigt. In diesem Vergleich enthält nur die Probe des Polymers poly-**90-d** den Analyten IPC, sodass der absolute Größenvergleich der Quadrupolaufspaltung etwas verfälscht ist. Dennoch zeigen beide LLC-Phasen einen sehr ähnlichen Verlauf. Auch der Zusammenbruch des anisotropen Zustandes scheint bei beiden Polymeren bei etwa 310 K zu liegen.

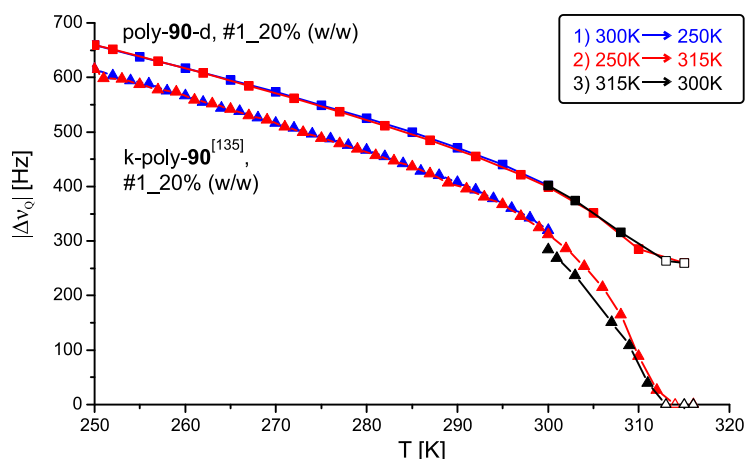


Abbildung 4.67: Temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals  $\text{CDCl}_3$  bei einer 20%igen (w/w) LLC-Probe von poly-**90-d** (Quadrate) und einer 20%igen (w/w) LLC-Probe von k-poly-**90**<sup>[135]</sup> (Dreiecke) mit 5-10 min. Äquilibrationszeit. Die Probe mit poly-**90-d** enthält den Analyten IPC. Ausgefüllte Symbole stehen für ein vollständig anisotropes Signal, nicht ausgefüllte Symbole kennzeichnen einen isotropen Anteil bei der  $^2\text{H}$ -NMR-Messung.

Wie auch zuvor wurde das Polymer poly-**90-d** zur Messung von RDCs der Analyten (+) IPC **94** und (-) IPC *ent*-**94** durch CLIP-HSQC-Spektren verwendet. Dabei konnten alle Kopplungen bestimmt werden. In Abbildung 4.68 ist das Balkendiagramm der extrahierten RDCs und ein Ausschnitt aus einem CLIP-HSQC-Spektrum zur Veranschaulichung der Spektren-Qualität gezeigt.



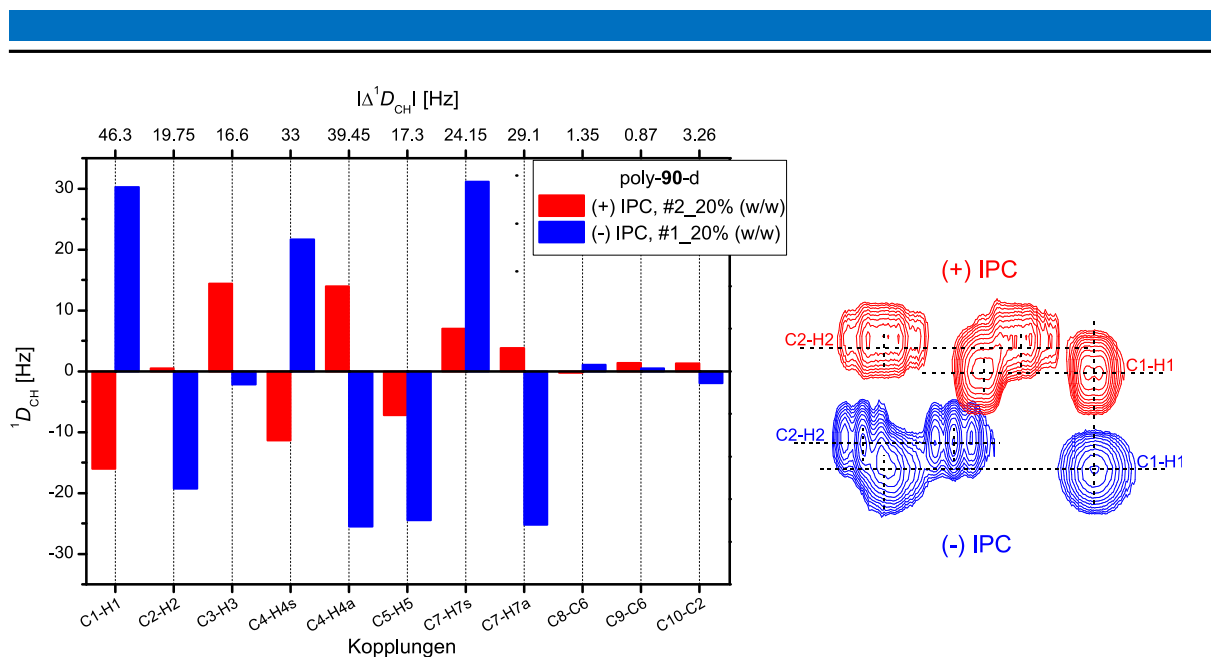


Abbildung 4.68: Links: Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K,  $CDCl_3$ ) mit poly-**90-d** LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #2\_20% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=302.2$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=302.2$  Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #1\_20% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=385.2$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=385.2$  Hz. Rechts: C1-H1 und C2-H2 Kreuzkopplungen von (+) IPC (rot) und (-) IPC (blau) aus CLIP-HSQC-Spektren zur Verdeutlichung der Spektren-Qualität.

Aus den ermittelten RDCs wurde jeweils ein Alignment-Tensor bestimmt und diese Tensoren mit den literaturbekannten Tensoren des Polymers k-poly-**90**<sup>[135]</sup> verglichen. Die erhaltenen GCB-Werte sind in Tabelle 4.8 gezeigt. Da das Ziel der Scale-up Polymerisation lediglich zeigen sollte, ob eine Polymerisations-Skalierung möglich ist, wurden für einen Vergleich auch nur vier Tensoren verwendet.

Tabelle 4.8: Betrag der GCB-Werte aus dem Alignment-Tensor-Vergleich der LLC-Proben mit (+) IPC (rosa Felder) und (-) IPC (hellblaue Felder) der Polymere PPA-Asp-Bn<sub>2</sub>. Die zum Vergleich verwendeten Tensoren von k-poly-**90**<sup>[135]</sup> sind der Literatur<sup>[135]</sup> entnommen.

			k-poly- <b>90</b> <sup>[135]</sup>		poly- <b>90-d</b>	
	[a]	[b]	#2	#3	#2	#1
			18%	18%	20%	20%
k-poly- <b>90</b> <sup>[135]</sup>	#2	18%	1.000	0.474	0.990	0.479
	#3	18%	0.474	1.000	0.349	0.999
poly- <b>90-d</b>	#2	20%	0.990	0.349	1.000	0.355
	#1	20%	0.479	0.999	0.355	1.000

[a]: Probennummer der LLC-Phase des jeweiligen Polymers. Die Proben mit (+) IPC sind rosa hinterlegt, die Proben mit (-) IPC sind hellblau hinterlegt.  
[b]: Konzentration der LLC-Phase der jeweiligen Probe in [% (w/w)].

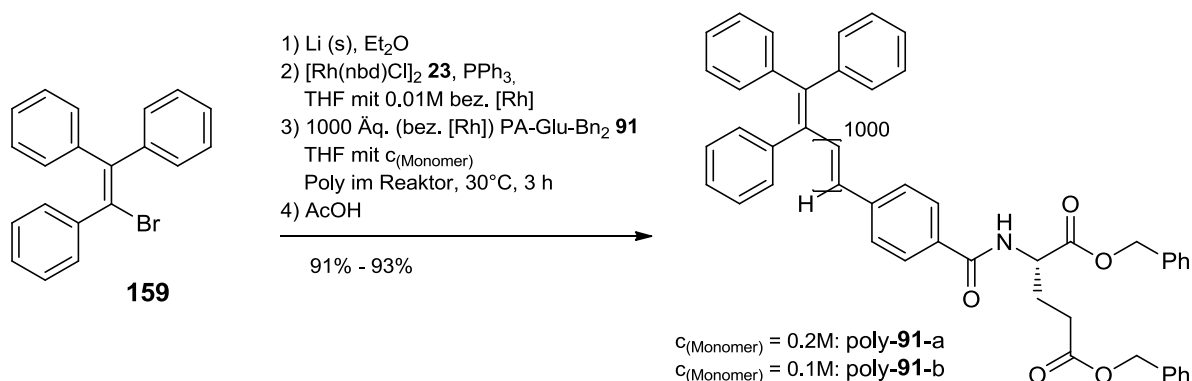
---

Wie der homochirale Tensorvergleich von (+) IPC bzw. (-) IPC zeigt, sind die orientierenden Eigenschaften beider Polymere mit GCB-Werten von 0.990 und 0.999 nahezu identisch. Ausgehend von den Messungen der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung und der Tensorvergleiche kann somit gesagt werden, dass das Polymer PPA-Asp-Bn<sub>2</sub> poly-**90-d** mittels Rh-TPV in einem 5 Gramm Maßstab hergestellt werden kann und sich die orientierenden Eigenschaften dieses Polymers sehr ähnlich zum Polymer aus der Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalyse verhalten.

### 4.5.3 PPA-Glu-Bn<sub>2</sub> poly-91

Die Überprüfung der Polymerisations-Skalierbarkeit des Monomers PA-Glu-Bn<sub>2</sub> **91** mittels Rh-TPV erfolgt aus denselben Gründen wie im Abschnitt zuvor.

Der erste Polymerisationsversuch war an die Vorschrift des Polymers PPA-Val-dec poly-**88**-u angelehnt, wobei 10 Gramm des Monomers PA-Glu-Bn<sub>2</sub> **91** mit einem Initiator-Monomer-Verhältnis von 1:1000 polymerisiert wurden (Schema 4.45). Dabei wurden zwar 9.27 g (93% Ausbeute) des Polymers poly-**91**-a hergestellt, die GPC-Analytik zeigte jedoch ein sehr breites Signal (Abbildung 4.69), sodass ein zweiter Polymerisationsversuch mit einer doppelten Monomer-Verdünnung durchgeführt wurde. Aufgrund des begrenzten Reaktor-Volumens konnte beim zweiten Versuch lediglich ein 5 Gramm Reaktionsansatz durchgeführt werden. Nach der Polymeraufarbeitung wurden 4.57 g (91% Ausbeute) des Polymers poly-**91**-b erhalten (Schema 4.45). Die dazugehörige GPC-Analytik ist ebenfalls in Abbildung 4.69 gezeigt.



Schema 4.45: Ein 10-Gramm-Polymerisationsansatz (poly-**91**-a) und ein 5-Gramm-Polymerisationsansatz (poly-**91**-b) von PA-Glu-Bn<sub>2</sub> **91** mittels Rh-TPV in einem Reaktor bei unterschiedlicher Monomer-Konzentration.

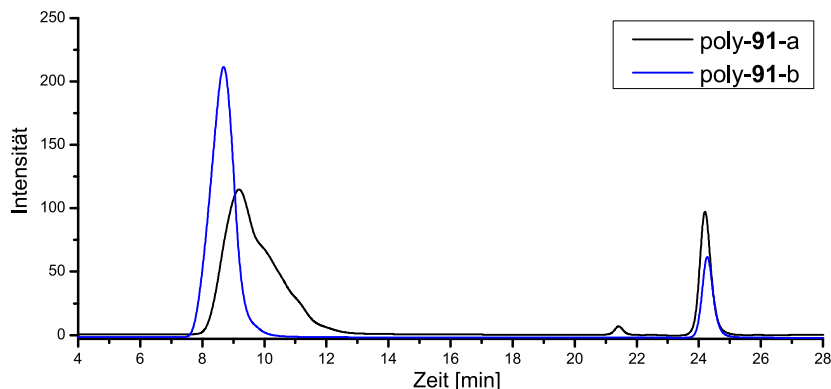


Abbildung 4.69: GPC-Analyse der Polymere poly-**91**-a und poly-**91**-b mit THF als Laufmittel. Das Signal des Polymers poly-**91**-b liegt an der Ausschlussgrenze der Chromatographiesäule.

Aufgrund der nahen strukturellen Verwandtschaft dieses Polymers mit dem Polymer PPA-Asp-Bn<sub>2</sub> poly-**90**, sollten diese GPC-Ergebnisse (mit THF als Laufmittel) jedoch mit Vorsicht betrachtet werden, wie die Untersuchungen im vorherigen Abschnitt gezeigt haben. Eine GPC-Untersuchung mit DMF als Laufmittel wurde nicht durchgeführt.

In der Masterarbeit<sup>[135]</sup> wurde bereits gezeigt, dass das Polymer k-poly-**91**<sup>[135]</sup> aus der Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalyse bei 300 K eine sehr niedrige kritische Konzentration zur Ausbildung von LLC-Phasen besitzt ( $c_{\text{krit}}$  (k-poly-**91**<sup>[135]</sup>) ~10% (w/w) bei 300 K). PPA-Glu-Bn<sub>2</sub> Polymere aus der Rh-TPV-Katalyse besitzen die gleiche Eigenschaft und sind darüber hinaus fließfähig. Aus diesem Grund wurde ein Versuch zur Messung der chiroptischen Eigenschaft einer LLC-Phase unternommen. Die Motivation für diese Untersuchung war die Frage: Liegt das Polymer innerhalb einer LLC-Phase ebenfalls helikal-chiral vor? Diese Frage konnte bislang nicht beantwortet werden, da die LLC-Phasen aller Polymere aus der Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalyse nicht flüssig sind. Durch die geringe  $c_{\text{krit}}$  und das Fließverhalten des Polymers poly-**91** aus der Rh-TPV-Katalyse, sollte nun die CD-Untersuchung möglich sein. Hierfür wurde in einem NMR-Röhrchen eine 10%ige (w/w) LLC-Phase des Polymers poly-**91-b** in absolutiertem Chloroform hergestellt. In Abbildung 4.70 ist schematisch die Vorgehensweise der Probenherstellung gezeigt. Dazu wurden eine Quarzküvette (A), ein passend zugeschnittener Quarzobjektträger (B) und die LLC-Phase in einem NMR-Röhrchen (C) verwendet. Die Polymer-LLC-Phase in (C) ist dabei so flüssig, dass es möglich ist einen Tropfen auf den Objektträger (B) zu geben und diesen (zügig!) in die Küvette (A) hineinzulegen. Nun wird der Objektträger an die Innenwand der Küvette gedrückt, sodass sich ein dünner Polymerfilm bildet. Die Küvette wird nun in einem CD-Spektropolarimeter platziert und die Messung gestartet.

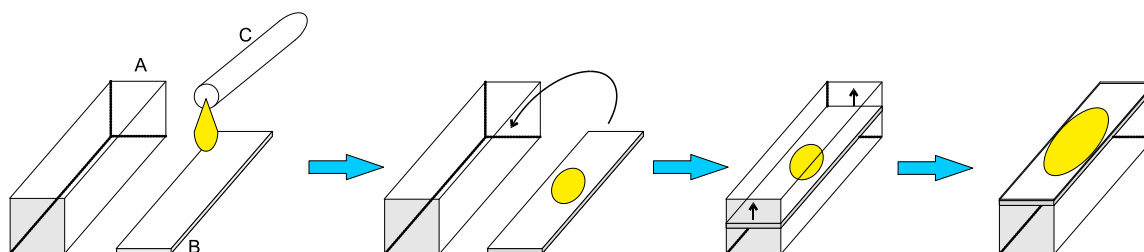


Abbildung 4.70: Schematische Darstellung einer Probenherstellung zur Messung des Cirkulardichroismus einer LLC-Phase.

In Abbildung 4.71 a) ist das temperaturabhängige CD-Spektrum des Polymers poly-**91-b** in Chloroform bei einer Verdünnung von  $9.6 \cdot 10^{-3}$  mg/mL (welches nahezu identisch zu dem

literaturbekannten Polymer PPA-Glu-Bn<sub>2</sub> k-poly-**91**<sup>[135]</sup> ist) gezeigt. Die CD-Spektren bei 0°C, 10°C und 20°C der 10%igen (w/w) LLC-Phase des Polymers poly-**91-b**, welches eine Konzentration von 168 mg/mL besitzt, sind in Abbildung 4.71 b) gezeigt. Da die tatsächliche Schichtdicke der Probe unbekannt ist (gezeigt sind die Rohdaten des Detektors abzüglich Hintergrundmessung), ist der  $[\Theta]$ -Wert nicht quantifizierbar. An dieser Stelle soll nur der qualitative Kurvenverlauf betrachtet werden. Aufgrund der immer noch sehr hohen Polymerkonzentration konnte nur bis zu einer Intensität von +/-200 [mdeg] gemessen werden (durchgängige Linien). Vergleicht man den Kurvenverlauf beider Proben, so wird im Fall der LLC-Probe ebenfalls eine Intensitätsabnahme bei einer Erhöhung der Temperatur beobachtet. Am Verlauf der Kurven in b) ist der Vorzeichenwechsel mit einem Nulldurchgang bei ~400 nm deutlich sichtbar. Abgesehen von der Wellenlänge des Nulldurchgangs scheint der Kurvenverlauf in a), jedoch bei -10°C oder 0°C, sehr ähnlich zu sein.

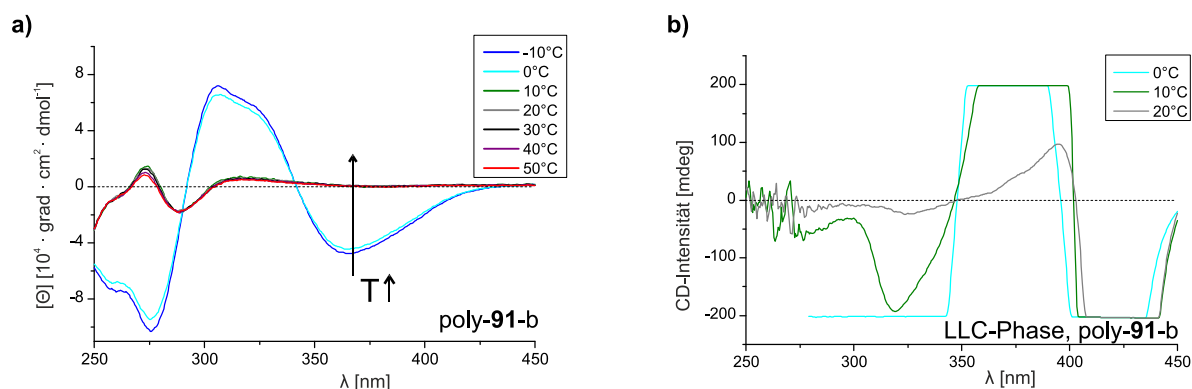


Abbildung 4.71: a) Temperaturabhängiges CD-Spektrum in Chloroform von poly-**91-b** bei einer Verdünnung von  $9.6 \cdot 10^{-3}$  mg/mL. b) CD-Spektren einer 10%igen (w/w) LLC-Phase des Polymers poly-**91-b** bei 0°C, 10°C und 20°C in Chloroform bei einer Polymerkonzentration von 168 mg/mL.

Unter der Annahme, dass der flüssigkristalline Zustand der Probe während der Herstellung nicht gestört wurde - durch Lösungsmittelverdampfen oder Scherkräfte beim Drücken des Objektträgers - wäre dies der erste Nachweis einer helikalen Struktur von Aminosäure-funktionalisierten Polyphenylacetylenen in einer LLC-Phase.

In Abbildung 4.72 sind die zeitabhängige Quadrupolaufspaltung und die dazugehörige Halbwertsbreite von poly-**91-b** in einer 18%igen (w/w) LLC-Probe und in Abbildung 4.73 ist der Verlauf der Quadrupolaufspaltung von LLC-Phasen der Polymere poly-**91-a** und poly-**91-b** zwischen 250 K und 315 K gezeigt. Wie das Polymer PPA-Asp-Bn<sub>2</sub> poly-**90-d**,

können auch hier die LLC-Proben der beiden poly-**91** Polymere durch einfaches Wenden des NMR-Röhrchens mit der Hand homogenisiert werden. Auch nach vollständigem Lösen des Polymers ist die Probe klar und fließfähig und es findet eine extrem schnelle Äquilibration in einem Magnetfeld statt. Zum Vergleich ist in Abbildung 4.73 auch das temperaturabhängige Verhalten der LLC-Phase des literaturbekannten Polymers k-poly-**91**<sup>[135]</sup> gezeigt. Auch bei diesen Polymeren (wie schon bei PPA-Asp-Bn<sub>2</sub> poly-**90**), wird unabhängig vom Herstellungsweg ein nahezu linearer Verlauf der Quadrupolaufspaltung über den gesamten Temperaturbereich gemessen. Ob der nahezu lineare Verlauf der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung mit den orientierenden Eigenschaften der Polymere korreliert, wird anschließend diskutiert.

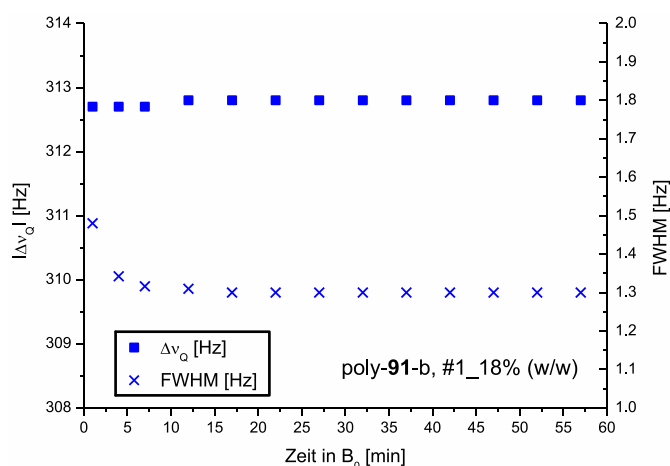


Abbildung 4.72: Quadrupolaufspaltung  $\Delta v_Q$  und die dazugehörige Halbwertsbreite FWHM (*Full Width at Half Maximum*) des Lösungsmittelsignals  $\text{CDCl}_3$  als Funktion der Zeit in einem Magnetfeld einer #1\_18%igen (w/w) LLC-Probe des Polymers poly-**91**-b.

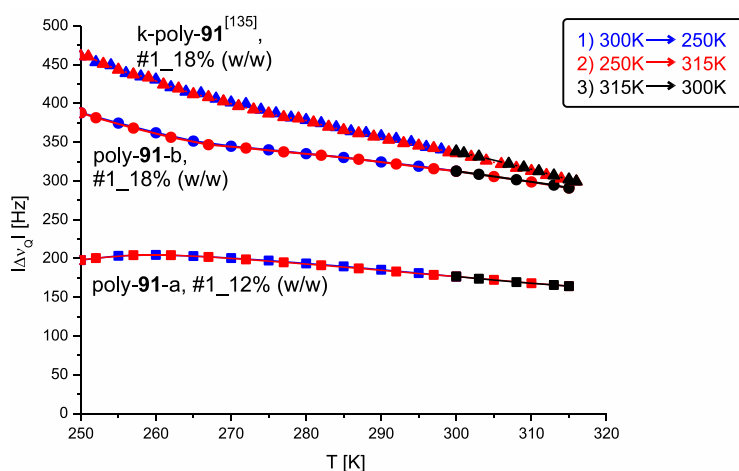


Abbildung 4.73: Temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals  $\text{CDCl}_3$  bei einer 12%igen (w/w) LLC-Phase von poly-**91**-a (Quadrate), einer 18%igen (w/w) LLC-Phase von poly-**91**-b (Kreise) und einer 18%igen (w/w) LLC-Phase von k-poly-**91**<sup>[135]</sup> (Dreiecke) mit 5-10 min. Äquilibrationszeit. Die Proben mit poly-**91**-a und k-poly-**91**<sup>[135]</sup> enthalten den Analyten IPC.

Die orientierenden Eigenschaften der Polymere poly-**91**-a und poly-**91**-b wurden ebenfalls anhand des Analyten IPC untersucht und mit dem literaturbekannten Polymer k-poly-**91**<sup>[135]</sup> verglichen. Es wurden 12%ige (w/w) und 16%ige (w/w) LLC-Phasen mit jeweils (+) IPC und (-) IPC hergestellt, die RDCs aus den CLIP-HSQC-Spektren ermittelt und daraus jeweils ein Alignment-Tensor bestimmt. In Abbildung 4.74 sind beispielhaft die ermittelten RDCs von IPC aus 16%igen (w/w) Proben von poly-**91**-b gezeigt. Zur Demonstration der Spektren-Qualität sind außerdem die C1-H1 und C2-H2 Kreuzkopplungen gezeigt. Es ist jedoch allen Proben mit poly-**91**-a und poly-**91**-b gleich, dass CLIP-HSQC-Spektren mit sehr guter Qualität erhalten werden konnten, welche die Auswertung von allen Kopplungen erlaubten.

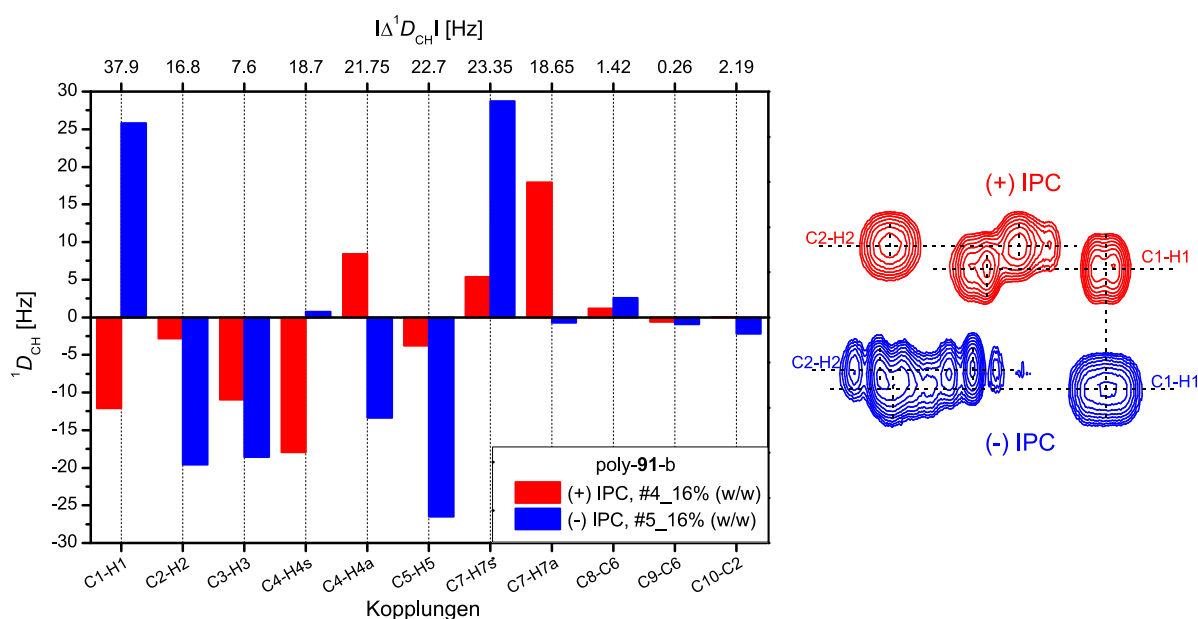


Abbildung 4.74: Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K,  $CDCl_3$ ) mit poly-**91**-b LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #4\_16% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=250.8$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=250.8$  Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #5\_16% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=246.8$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=246.6$  Hz. Rechts: C1-H1 und C2-H2 Kreuzkopplungen von (+) IPC (rot) und (-) IPC (blau) aus CLIP-HSQC-Spektren zur Verdeutlichung der Spektren-Qualität.

In Tabelle 4.9 sind alle LLC-Proben des Polymers PPA-Glu-Bn<sub>2</sub> aufgeführt, welche für Tensorvergleiche verwendet wurden. Für eine bessere Zuordnung der homochiralen und heterochiralen Vergleiche sind die GCB-Werte farblich kodiert und zwischen 0 und 1 in einem abstufenden Farbverlauf von rot nach grün gezeigt. Aus den GCB-Werten von 0.997 bis 1.0 geht eindeutig hervor, dass der homochirale Vergleich zwischen poly-**91**-a und poly-**91**-b eine nahezu identische Orientierung der Analyten liefert. Im heterochiralen Vergleich zeigt sich ein geringeres Enantiomeren-differenzierendes Potential des PPA-Glu-Bn<sub>2</sub> gegenüber dem Polymer PPA-Val-dec poly-**88**, es kann dennoch von einem

deutlichen Enantiomeren-differenzierenden Effekt gesprochen werden. Der homochirale Tensorvergleich mit k-poly-**91**<sup>[135]</sup> weist zwar Werte zwischen 0.965 und 0.994 auf, jedoch sind diese Schwankungen auf das Polymer k-poly-**91**<sup>[135]</sup> zurückzuführen, was wiederum die Stärke der Rh-TPV-Katalyse unterstreicht.

Tabelle 4.9: Betrag der GCB-Werte aus dem Alignment-Tensor-Vergleich der LLC-Proben mit (+) IPC (rosa Felder) und (-) IPC (hellblaue Felder) der Polymere PPA-Glu-Bn<sub>2</sub>. Die zum Vergleich verwendeten Tensoren von k-poly-**91**<sup>[135]</sup> sind der Literatur<sup>[135]</sup> entnommen.

			k-poly- <b>91</b> <sup>[135]</sup>				poly- <b>91</b> -a		poly- <b>91</b> -b			
	[a]	[b]	#2	#3	#4	#5	#1	#2	#2	#3	#4	#5
			12%	12%	16%	16%	12%	12%	12%	12%	16%	16%
k-poly- <b>91</b> <sup>[135]</sup>	#2	12%	1.000	0.350	0.989	0.196	0.995	0.176	0.994	0.241	0.991	0.219
	#3	12%	0.350	1.000	0.390	0.976	0.398	0.982	0.401	0.990	0.378	0.988
	#4	16%	0.989	0.390	1.000	0.249	0.974	0.212	0.973	0.271	0.965	0.253
	#5	16%	0.196	0.976	0.249	1.000	0.246	0.979	0.247	0.980	0.219	0.986
poly- <b>91</b> -a	#2	12%	0.995	0.398	0.974	0.246	1.000	0.232	1.000	0.299	0.997	0.276
	#1	12%	0.176	0.982	0.212	0.979	0.232	1.000	0.236	0.997	0.215	0.998
poly- <b>91</b> -b	#2	12%	0.994	0.401	0.973	0.247	1.000	0.236	1.000	0.304	0.998	0.280
	#3	12%	0.241	0.990	0.271	0.980	0.299	0.997	0.304	1.000	0.282	0.999
	#4	16%	0.991	0.378	0.965	0.219	0.997	0.215	0.998	0.282	1.000	0.258
	#5	16%	0.219	0.988	0.253	0.986	0.276	0.998	0.280	0.999	0.258	1.000

[a]: Probennummer der LLC-Phase des jeweiligen Polymers. Die Proben mit (+) IPC sind rosa hinterlegt, die Proben mit (-) IPC sind hellblau hinterlegt.

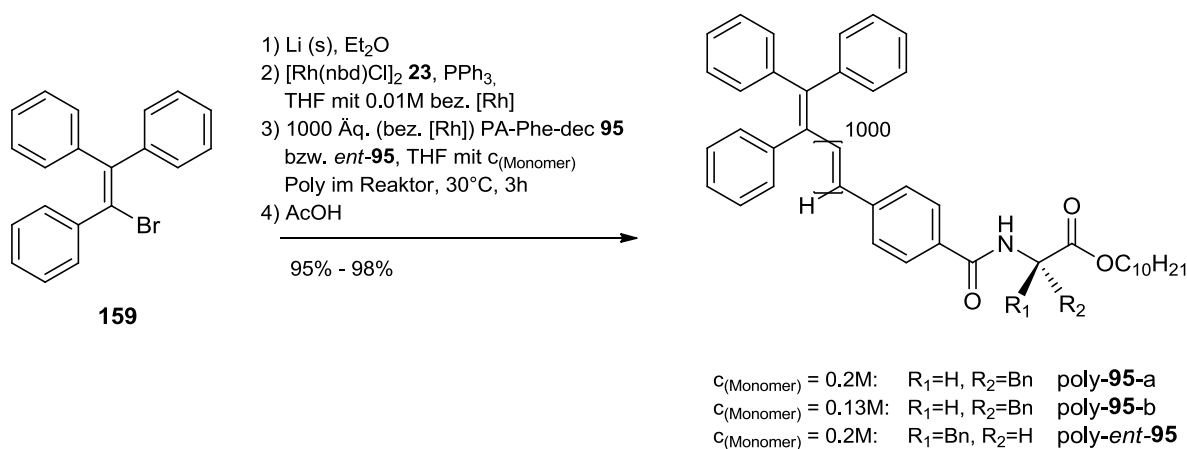
[b]: Konzentration der LLC-Phase der jeweiligen Probe in [% (w/w)].

Schlussfolgernd ist zu sagen, dass die Rh-TPV-Polymere poly-**91**-a und poly-**91**-b reproduzierbare Ergebnisse bezüglich der Orientierungseigenschaften von IPC liefern. Darüber hinaus erlauben diese Polymere eine sehr schnelle Herstellung der LLC-Phasen, weisen eine sehr kurze Äquilibrationszeit im Magnetfeld auf und liefern NMR-Spektren hoher Qualität.



#### 4.5.4 PPA-Phe-dec poly-95/ poly-ent-95

Das PPA-Phe-dec-Polymer k-poly-95<sup>[10]</sup> (und k-poly-ent-95<sup>[10]</sup>) welches mittels Rh/Et<sub>3</sub>N hergestellt wurde, bietet die Möglichkeit zur Messung von *multialignment datasets* (siehe Abschnitt 2.3.2).<sup>[11],[10]</sup> Aus diesem Grund wurden scale-up Polymerisationsversuche des Monomers PA-Phe-dec 95 und ent-95 mittels Rh-TPV in einem Reaktor mit einem Initiator-Monomer-Verhältnis von 1:1000 durchgeführt. In Schema 4.46 sind die Polymerisationsbedingungen und in Abbildung 4.75 die GPC-Analysen der gewonnenen Polymere, zusammen mit Vergleichs-Chromatogrammen der Polymere k-poly-95<sup>[10]</sup> und k-poly-ent-95<sup>[10]</sup> von A. KRUPP<sup>[10]</sup>, gezeigt.



Schema 4.46: Darstellung von jeweils 5 Gramm der Polymere poly-95-a und poly-95-b und von 10 Gramm des Polymers poly-ent-95 aus den entsprechenden Monomeren PPA-Phe-dec 95 bzw. ent-95 mittels Rh-TPV in einem Reaktor.

Der erste Polymerisationsversuch war an die Durchführung des Polymers PPA-Val-dec poly-88-u angelehnt, wobei 5 Gramm des Monomers 95 mit einer Konzentration von 0.2M polymerisiert wurden und dabei 4.75 g (95% Ausbeute) des Polymers poly-95-a erhalten werden konnten. Die GPC-Analyse zeigt zwar ein relativ schmales Signal, welches bei ~10 Minuten eine Schulter aufweist. Aufgrund der niedrigen Elutionszeit kann die Größe des Polymers jedoch nicht bestimmt werden. In der Hoffnung das GPC-Ergebnis etwas verbessern zu können (Beseitigung des Signals bei ~10 min.), wurden im zweiten Polymerisationsansatz ebenfalls 5 Gramm des Monomers 95 mit einer 1.5 fachen Verdünnung (0.13M) polymerisiert. Auch hier wurden 4.75 g (95% Ausbeute) des Polymers poly-95-b erhalten. Hier zeigt die GPC-Untersuchung jedoch ein noch breiteres Signal, welches ebenfalls außerhalb der Polymergrößenbestimmung liegt. Im dritten Ansatz wurden schließlich 10 Gramm des Monomers PA-D-Phe-dec ent-95, bedingt durch das Ergebnis der

vorherigen GPC-Ergebnisse, mit einer Konzentration von 0.2M polymerisiert. Auch bei diesem Polymer poly-**ent-95**, welches mit einer Ausbeute von 98% erhalten werden konnte, zeigt die GPC-Analyse ein sehr breites Signal an. Bei diesen GPC-Ergebnissen liegt der Verdacht nahe, dass die Untersuchung in THF ein ähnlich verfälschendes Ergebnis liefert, wie das bei dem benzylierten Polymer PPA-Asp-Bn<sub>2</sub> poly-**90** der Fall war. Eine GPC-Untersuchung mit DMF als Laufmittel war jedoch nicht möglich, da das Polymer darin nur sehr schlecht löslich ist.

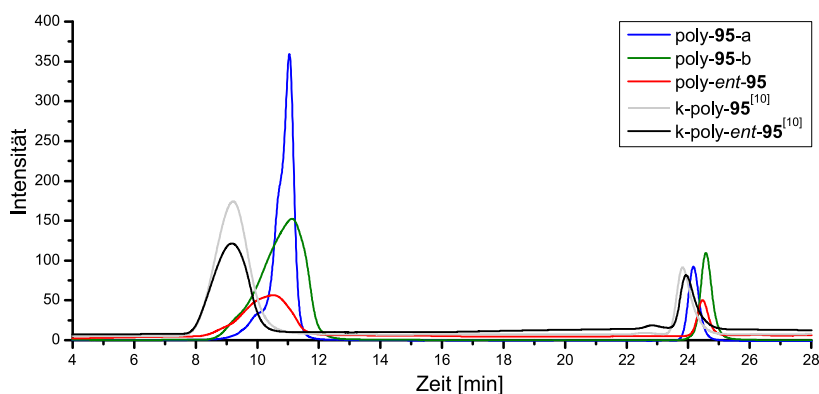


Abbildung 4.75; GPC-Analysen der PPA-Phe-dec-Polymere poly-**95-a**, poly-**95-b**, *ent*-poly-**95-c**, k-poly-**95**<sup>[10]</sup> und *ent*-k-poly-**95**<sup>[10]</sup> mit THF als Laufmittel. Die letztgenannten Analysen sind modifiziert nach Lit.<sup>[10]</sup>

In Abbildung 4.76 sind die temperaturabhängigen CD-Spektren der hergestellten Polymere gezeigt. Erwartungsgemäß findet man für poly-**95-b** und poly-*ent-95* einen spiegelbildlichen Kurvenverlauf mit vergleichsweise gleichen  $[\Theta]$ -Werten. Interessanterweise sind die  $[\Theta]$ -Werte von poly-**95-a** im Vergleich zu vorher genannten Polymeren deutlich geringer, was, wie beim Polymer PPA-Val-dec poly-**88** diskutiert wurde, mit der Polymerkettenlänge oder mit der Molmassenverteilung zusammenhängen kann. Da die GPC-Untersuchungen aufgrund von Aggregation oder Absorption wahrscheinlich nicht die realen Polymerzusammensetzungen und Polymergrößen wiedergeben, ist an dieser Stelle keine genaue Aussage diesbezüglich möglich. Wie die Untersuchungen des LLC-Phasen-Verhaltens zeigen werden, besteht jedoch der Verdacht, dass die Polymercharge poly-**95-a** in der Tat etwas kürzere Polymerketten aufweist und/ oder keine einheitlich monomodale Molmassenverteilung besitzt.

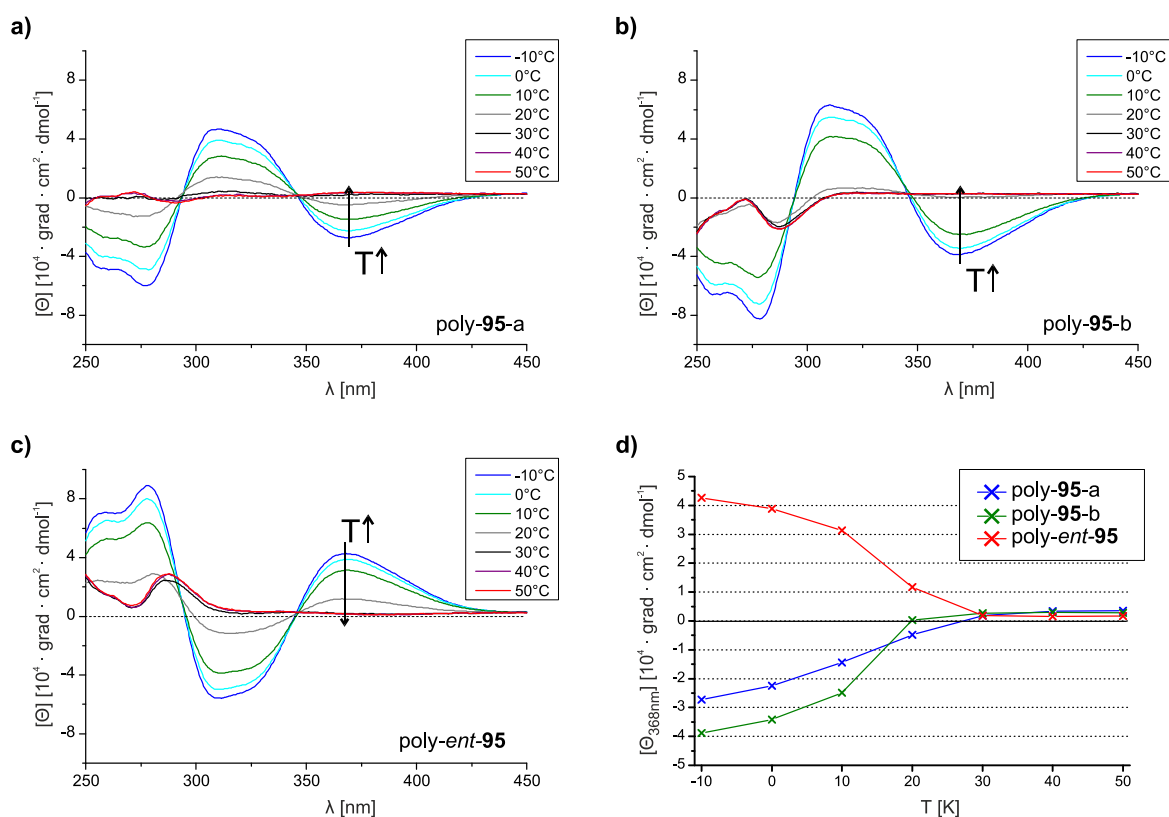


Abbildung 4.76: Temperaturabhängige CD-Spektren in Chloroform von PPA-Phe-dec aus der Rh-TPV-Katalyse in einem Reaktor der Polymerchargen poly-95-a (a); poly-95-b (b) und poly-ent-95 (c). Abbildung in d) zeigt den Temperaturverlauf der molaren Elliptizität bei 368 nm (Maximum des 1. COTTON-Effektes).

Über die Problematik der Reproduzierbarkeit in Hinblick auf das LLC-Phasen-Verhalten von PPA-Phe-dec, welches mittels Rh/Et<sub>3</sub>N hergestellt wird, wurde bereits in Abschnitt 2.3.2 berichtet. An dieser Stelle sei auf die Abbildung 2.33 (Seite 54) verwiesen, in welcher die drei unterschiedlichen Domänen bei einer Messung der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung einer 16%igen (w/w) LLC-Phase (inkl. IPC) des Polymers k-poly-95<sup>[10]</sup> gezeigt werden. Zur Überprüfung dieser Temperaturabhängigkeit wurden auch hier 16%ige (w/w) LLC-Phasen der hergestellten Polymere inklusive des Analyten IPC hergestellt und die Quadrupolaufspaltung gemessen. Um einen möglichen Einfluss des Analyten auszuschließen, wurde zusätzlich eine Analyt-freie 16%ige (w/w) LLC-Phase untersucht (Abbildung 4.77, a). Wie bei den vorher genannten, benzylierten Polymeren PPA-Asp-Bn<sub>2</sub> poly-90 und PPA-Glu-Bn<sub>2</sub> poly-91 sind auch alle LLC-Phasen der Polymere poly-95 aus der Rh-TPV-Katalyse in CDCl<sub>3</sub> fließfähig und können durch manuelles Wenden des NMR-Röhrchens homogenisiert werden. Auch die Dauer der Äquilibration im Magnetfeld beträgt nur wenige Minuten, was beispielhaft für eine 16%ige (w/w) LLC-Probe des Polymers poly-95-a in Abbildung 4.77 (b) gezeigt ist.

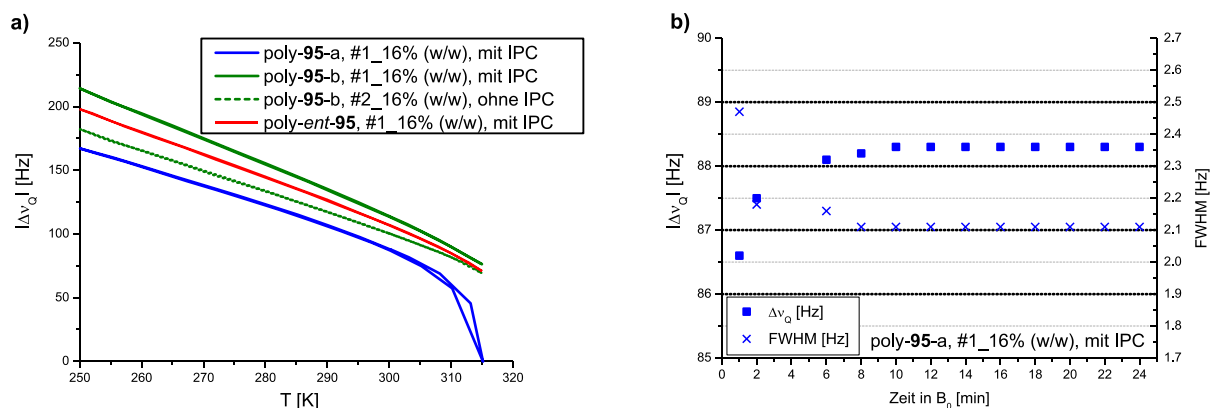


Abbildung 4.77: a) Temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals  $\text{CDCl}_3$  bei 16%igen (w/w) LLC-Phasen von poly-95-a (blau), poly-95-b (grün) und poly-ent-95 (rot) mit 20 min. Äquilibrationszeit. Auch hier wurde der reversible Verlauf mit 300 K  $\rightarrow$  250 K  $\rightarrow$  315 K  $\rightarrow$  300 K gemessen. b) Quadrupolaufspaltung  $\Delta\nu_Q$  und die dazugehörige Halbwertsbreite FWHM (*Full Width at Half Maximum*) des Lösungsmittelsignals  $\text{CDCl}_3$  als Funktion der Zeit in einem Magnetfeld einer #1\_16%igen (w/w) LLC-Probe des Polymers poly-95-a.

In Abbildung 4.77 a) wird jeweils ein komplett linearer Verlauf der Quadrupolaufspaltung gemessen. Bei der LLC-Probe mit poly-95-a wird zwar ein Zusammenbruch der anisotropen Phase oberhalb von  $\sim 310$  K detektiert – was vermutlich mit dem Ergebnis der CD-Messung korreliert ( $[\Theta]_{\max}$  kleiner als beim Polymer poly-95-b) – doch auch hier ist der Verlauf bis  $\sim 310$  K vergleichbar zu den restlichen Proben. Der Verlauf der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung des literaturbekannten Polymers k-poly-95<sup>[10]</sup> weist hingegen unabhängig von der LLC-Phasen-Konzentration das ungewöhnliche Temperaturverhalten unter Ausbildung von drei Temperatur-Domänen auf (Abbildung 4.78). Im Gegensatz dazu wird bei allen LLC-Proben der Polymere aus der TPV-Katalyse ein linearer Verlauf der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung beobachtet. Anders als beim Polymer PPA-Valdec poly-88 konnte bei PPA-Phe-dec poly-95 der Einfluss der Polymermassenverteilung auf das LLC-Phasenverhalten bislang nicht untersucht werden. Hierfür sollten entweder GPC-Säulen verwendet werden, welche ein gutes Auftrennungsvermögen bei Polymermassen um  $\sim 5 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  besitzen und/oder ein Laufmittel benutzt werden, welches eine mögliche Ausbildung von Sekundärstrukturen unterbinden und eine Wechselwirkung mit der stationären Phase minimieren. Ohne genaue Kenntnisse über die tatsächliche Polymermassenverteilung bei allen PPA-Phe-dec-Chargen ist eine weitergeführte Deutung der Ergebnisse an dieser Stelle nicht sinnvoll.

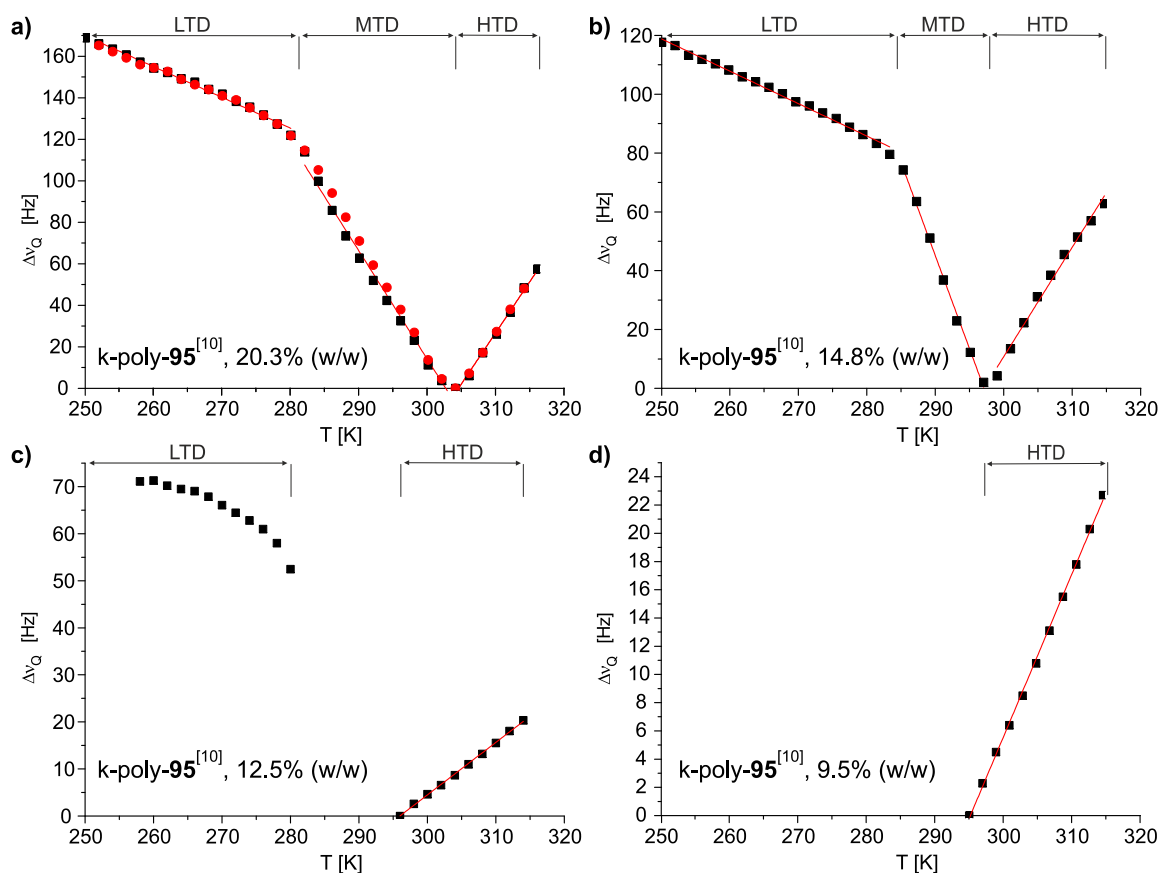


Abbildung 4.78: Temperatur- und konzentrationsabhängige Messungen der Quadrupolaufspaltung von  $\text{CDCl}_3$  in LLC-Phasen des literaturbekannten Polymers PPA-Phe-dec poly-95<sup>[10]</sup> zur Darstellung des ungewöhnlichen Temperaturverhaltens unter Ausbildung von verschiedenen Temperatur-Domänen. Abbildung modifiziert nach Lit.<sup>[10]</sup>

Allgemein erinnern die Geraden aus Abbildung 4.77 an den Temperaturverlauf von k-poly-95<sup>[10]</sup> in der Tieftemperaturdomäne (LTD), da in allen Fällen die Geraden eine Steigung von etwa 5 Hz/K besitzen (vgl. Abbildung 4.78). Ob die orientierenden Eigenschaften auch mit denen von k-poly-95<sup>[10]</sup> aus dieser Domäne übereinstimmen wird nun geklärt.

Hierfür wurden jeweils 16%ige (w/w) LLC-Phasen mit den Polymeren poly-95-a, poly-95-b und poly-ent-95 hergestellt und die RDCs von jeweils (+) IPC 94 und (-) IPC ent-94 bestimmt. In Abbildung 4.79 ist zur Verdeutlichung der Spektren-Qualität ein Ausschnitt aus zwei CLIP-HSQC-Spektren gezeigt.

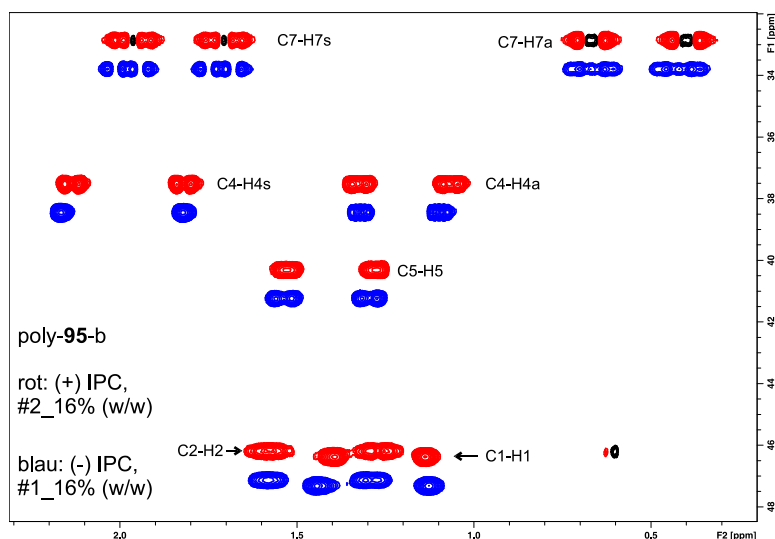


Abbildung 4.79: Ausschnitt aus zwei übereinander gelagerten CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ) von (+) und (-) IPC im Polymer poly-**95-b**. Signale in rot zeigen das Spektrum der LLC-Phase #2\_16% (w/w) mit (+) IPC und in blau das Spektrum der LLC-Phase #1\_16% (w/w) mit (-) IPC.

Die Balkendiagramme der extrahierten RDCs sind im Anhang zu finden. Die daraus berechneten Alignment-Tensoren wurden zum einen miteinander und zum anderen mit den Alignment-Tensoren aus den erwähnten drei Domänen des Polymers k-poly-**95**<sup>[10]</sup>, welche der Literatur<sup>[10]</sup> entnommen wurden, verglichen (Tabelle 4.10). Die angegebenen GCB-Werte aus dem jeweiligen Probenpaar sind dabei farblich kodiert. Für den Bereich der GCB-Werte zwischen 0 und 1 ist ein abstufter Farbverlauf von rot nach grün gezeigt. Vergleiche Abbildung 4.78 zur genauen Zuordnung der jeweiligen Domäne des Polymers k-poly-**95**<sup>[10]</sup>.

Tabelle 4.10: Betrag der GCB-Werte aus dem Alignment-Tensor-Vergleich der LLC-Proben mit (+) IPC (rosa Felder) und (-) IPC (hellblaue Felder) der Polymere PPA-Phe-dec. Die zum Vergleich verwendeten Tensoren von k-poly-95<sup>[10]</sup> sind der Literatur<sup>[10]</sup> entnommen. Alle LLC-Proben der Polymere aus der Rh-TPV-Polymerisation wurden bei 300 K untersucht. Die genauen Messtemperaturen der LLC-Proben der Polymere k-poly-95<sup>[10]</sup> sind in Literatur<sup>[10]</sup> zu finden.

			k-poly-95 <sup>[10]</sup>						poly-95-a		poly-95-b		poly-ent-95	
	[a]	[b]	LTD	LTD	MTD	MTD	HTD	HTD	#1	#2	#2	#1	#2	#1
			16.1%	19.8%	16.1%	19.8%	16.1%	19.8%	16%	16%	16%	16%	16%	16%
k-poly-95 <sup>[10]</sup>	LTD	16.1%	1.000	0.671	0.919	0.682	0.183	0.018	0.962	0.696	0.911	0.684	0.699	0.889
	LTD	19.8%	0.671	1.000	0.606	0.993	0.035	0.431	0.618	0.988	0.612	0.961	0.991	0.599
	MTD	16.1%	0.919	0.606	1.000	0.651	0.527	0.168	0.985	0.676	0.977	0.711	0.672	0.974
	MTD	19.8%	0.682	0.993	0.651	1.000	0.030	0.500	0.657	0.998	0.668	0.985	0.999	0.660
	HTD	16.1%	0.183	0.035	0.527	0.030	1.000	0.241	0.396	0.057	0.435	0.149	0.047	0.461
	HTD	19.8%	0.018	0.431	0.168	0.500	0.241	1.000	0.138	0.496	0.269	0.564	0.485	0.294
poly-95-a	#1	16%	0.962	0.618	0.985	0.657	0.396	0.138	1.000	0.680	0.985	0.703	0.677	0.975
	#2	16%	0.696	0.988	0.676	0.998	0.057	0.496	0.680	1.000	0.694	0.992	1.000	0.688
poly-95-b	#2	16%	0.911	0.612	0.977	0.668	0.435	0.269	0.985	0.694	1.000	0.736	0.688	0.999
	#1	16%	0.684	0.961	0.711	0.985	0.149	0.564	0.703	0.992	0.736	1.000	0.988	0.735
poly-ent-95	#2	16%	0.699	0.991	0.672	0.999	0.047	0.485	0.677	1.000	0.688	0.988	1.000	0.680
	#1	16%	0.889	0.599	0.974	0.660	0.461	0.294	0.975	0.688	0.999	0.735	0.680	1.000

[a]: Probennummer der LLC-Phase des jeweiligen Polymers. Die Proben mit (+) IPC sind rosa hinterlegt, die Proben mit (-) IPC sind hellblau hinterlegt.

[b]: Konzentration der LLC-Phase der jeweiligen Probe in [% (w/w)].

Anhand der Farbkodierung in Tabelle 4.10 ist klar ersichtlich, dass alle GCB-Werte der Polymerproben mit poly-95-a, poly-95-b und poly-ent-95 in sich konsistente Ergebnisse liefern. Beim homochiralen Vergleich dieser Polymere mit den drei Domänen des Polymers k-poly-95<sup>[10]</sup> scheinen die MTD-Messungen bei 303 K und 297 K die größte Übereinstimmung zu haben. Anhand des linearen Verlaufs der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung der Polymere poly-95-a, poly-95-b und poly-ent-95 ist anzunehmen, dass sich die Art der Mesogen-Ausrichtung bezüglich der Morphologie nicht verändert und die orientierenden Eigenschaften bei 303 K bzw. 297 K ebenfalls konstant bleiben.

Auf die Fragen warum die hergestellten PPA-Phe-dec Polymere nicht die drei Domänen wie bei k-poly-95<sup>[10]</sup> ausbilden und warum die orientierenden Eigenschaften, denen aus der MT-Domäne gleichen, können ohne die genaue Kenntnis der Molmassenzusammensetzung keine stichhaltigen Antworten geliefert werden. Dies soll an dieser Stelle aber auch nicht

---

Bestandteil dieses Kapitels sein. Vielmehr konnte hier gezeigt, dass größere Mengen (bis zu 10 Gramm) des Polymers PPA-Phe-dec poly-**95** mittels Rh-TPV hergestellt werden können und dass die Untersuchung der Alignment-Eigenschaften reproduzierbare Ergebnisse liefern. Zudem ermöglichen die Polymere eine schnelle Herstellung der LLC-Phasen und eine sehr kurze Äquilibrationszeit im Magnetfeld des NMR-Spektrometers.



## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Dissertation war die Etablierung einer kontrollierbaren und reproduzierbaren, Rh-Triphenylvinyl-katalysierten (Rh-TPV) Polymerisation von Aminosäure-funktionalisierten Phenylacetylenen (blauer Kasten) und die Anwendung dieser Methode auf die vier Themenfelder in Abbildung 5.1.

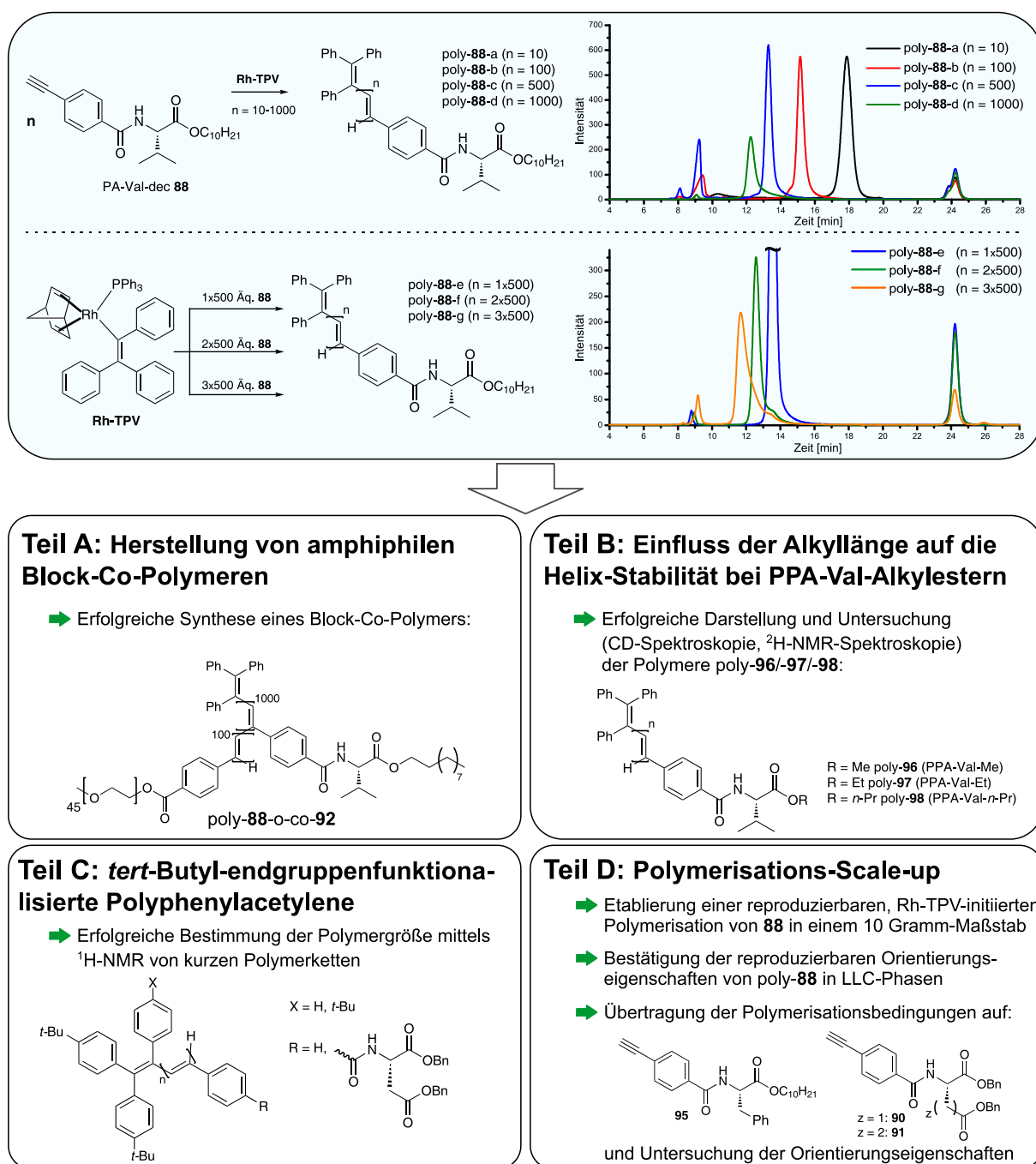
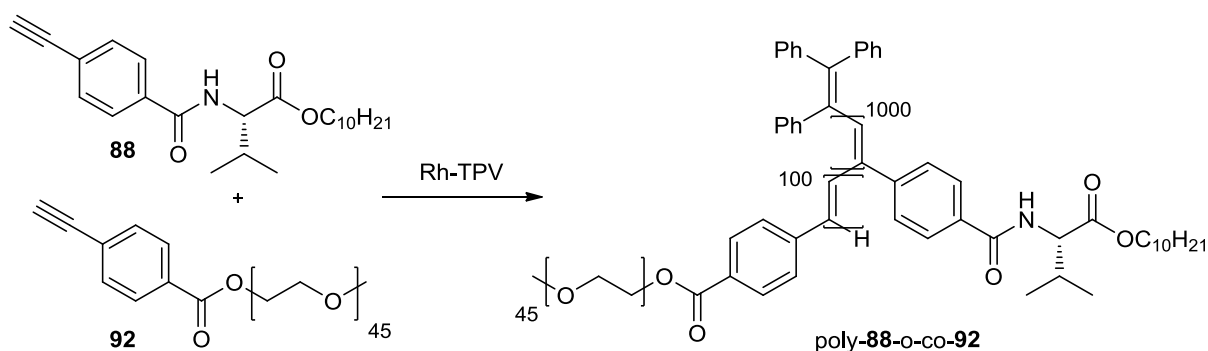


Abbildung 5.1: Zusammenfassung der untersuchten Themengebiete in der vorliegenden Dissertation.

In Rh-TPV-katalysierten Polymerisationsversuchen von PA-Val-dec **88** konnte gezeigt werden, dass eine gezielte Steuerung der Polymerkettenlänge möglich ist (vgl. Abb. 4.5, Seite 78). Weiterhin konnte der Mechanismus einer lebenden Polymerisation durch eine stufenweise Zugabe des Monomers **88** bestätigt werden (vgl. Abb. 4.6, Seite 80). Diese Beweise bilden die Grundlage für alle Versuche in den folgenden vier Themenblöcken.

#### Teil A: Herstellung von amphiphilen Block-Co-Polymeren

Zur Darstellung von amphiphilen Block-Co-Polymeren wurden drei möglichen Syntheserouten untersucht, wobei nur eine erfolgreich war (Kapitel 4.2.3). Dabei wurde ausgehend von Rh-TPV der hydrophobe Block, bestehend aus dem Monomer PA-Val-dec **88**, aufgebaut und durch anschließende Zugabe des hydrophilen Monomers **92** zur aktiven Polymerkette der zweite Block gebildet (Schema 5.1).



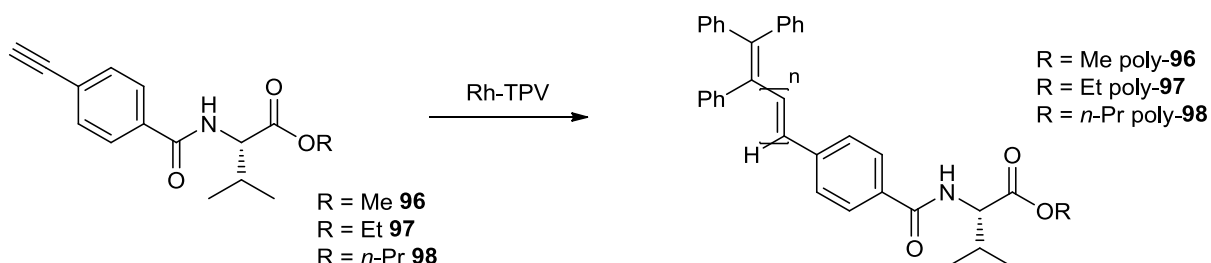
Schema 5.1: Erfolgreiche Bildung des amphiphilen Block-Co-Polymers poly-**88**-o-co-**92** durch eine Rh-TPV-initiierte Polymerisation.

Der Erfolg der Synthese von poly-**88**-o-co-**92** wurde durch GPC- (Abb. 4.17, Seite 97), NMR- (Abb. 4.18, Seite 97), DLS-Analysen (Abb. 4.20, Seite 99) und die Tatsache, dass das Co-Polymer in Methanol vollständig löslich ist, bestätigt.

Von dem Block-Co-Polymer poly-**88**-o-co-**92**, welches mit einem Verhältnis von TPV : PA-Val-dec : PA-PEG-2000 gleich 1 : 1000 : 100 vorliegt, wurden über 2.5 g hergestellt. Mit dieser Polymermenge können nun weiteren Arbeiten auf dem Gebiet der mizellaren Katalyse durchgeführt werden. Mithilfe des in dieser Arbeit entwickelten Verfahrens können die Monomer-Verhältnisse beliebig skaliert und angepasst werden.

## Teil B:

Zur Untersuchung eines möglichen Einflusses der Alkylänge auf die helikale Stabilität bei PPA-Val-Alkylestern (Kapitel 4.3) wurden mittels Rh-TPV drei Polymere (poly-**96** (-Me), poly-**97** (-Et) und poly-**98** (-*n*-Pr)) hergestellt (Schema 5.2).



Schema 5.2: Rh-TPV-initiierte Polymerisation der PA-Val-Alkyl-Monomere **96**, **97** und **98**.

Aus den chiroptischen Untersuchungen (Abb. 5.2 a)) und vor allem aus den  $^2\text{H}$ -NMR-Messungen der LLC-Phasen (Abb. 5.2 b)) kann geschlossen werden, dass unter den gegebenen Umständen eine stabile LLC-Phase und damit eine stabile Helix ab einer Alkylänge von C=3 bei dem Polymer PPA-Val-Propyl poly-**98** vorliegt.

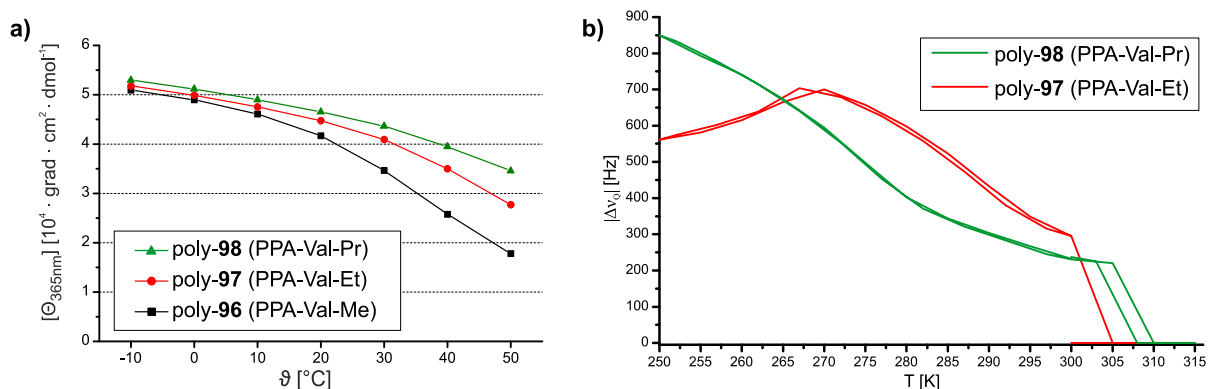


Abbildung 5.2: a) Temperaturabhängiger Verlauf der molaren Elliptizität bei 365 nm (1. COTTON-Effekt) der Polymere poly-**96**, poly-**97** und poly-**98** in  $\text{CHCl}_3$ . b) Temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals  $\text{CDCl}_3$  in 20%igen (w/w) LLC-Proben von poly-**97** und poly-**98**. Es konnten keine verwertbaren Ergebnisse mit Polymer poly-**96** erhalten werden.

Diese Untersuchung war dahingehend wichtig, da nun experimentell bewiesen wurde, dass nicht nur die Aminosäure an sich, sondern auch der Alkylrest einen Beitrag zur Stabilität der helikalen Konformation leistet.

## Teil C:

Die Bestimmung der genauen Polymergröße von funktionalisierten Phenylacetylenen mittels GPC ist aufgrund der helikalen Stäbchenform der Polymere stark fehlerbehaftet, wenn man wie üblich einen PS-Standard verwendet. Oft kommt hinzu, dass das Polymer mit der stationären Phase der GPC-Säule wechselwirkt und damit die Ergebnisse zusätzlich verfälscht werden. Als ergänzende Methode zur Bestimmung der mittleren Wiederholungszahl mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie wurden *tert*-Butyl funktionalisierte TPV-Initiatoren hergestellt und zu Testzwecken mit unsubstituiertem Phenylacetylen **21** polymerisiert. Der Vergleich zwischen den theoretischen Größen, den ermittelten Polymergrößen mittels GPC und den berechneten Polymergrößen mittels  $^1\text{H}$ -NMR fiel dabei erstaunlich gut und vielversprechend aus (Abb. 4.30, Seite 109). Bei der Übertragung dieses Systems auf ein Aminosäure-funktionalisiertes Phenylacetylen musste jedoch festgestellt werden, dass diese Methode zur Größenbestimmung nur bei kurzen Polymerketten geeignet ist. Während die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Bestimmung der Polymergröße des Polymers PPA-Asp-Bn<sub>2</sub> poly-**90-b** mit 50 Wiederholungseinheiten und der dreifach *tert*-Butyl funktionalisierten TPV-Endgruppe ein sehr gutes Ergebnis liefert, ist die Analyse des Polymers PPA-Asp-Bn<sub>2</sub> poly-**90-c** mit 500 Wiederholungseinheiten nicht mehr möglich.

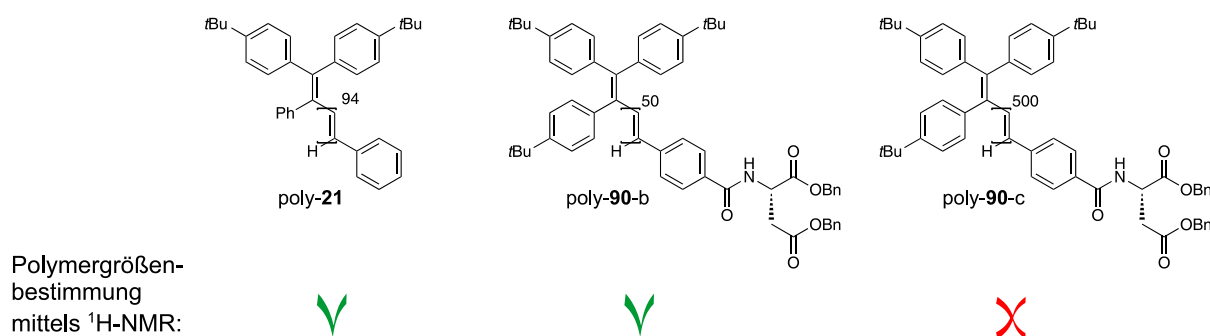


Abbildung 5.3: Erfolgreiche Bestimmung der mittleren Wiederholungszahl der Polymere poly-**21** und poly-**90-b** mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie. Die Bestimmung der Größe von poly-**90-c** ist aufgrund von sehr breiten Signalen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht möglich.

Die Vergrößerung der Polymerkettenlänge führt, neben der Verkleinerung der relativen Intensität der Endgruppensignale, zu einer stärkeren Einschränkung der Polymerbeweglichkeit und somit zu einer Herabsetzung der  $T_2$ -Relaxationszeit. Dadurch weist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum derart breite Linien auf, dass die Signale der Endgruppe im Rauschen untergehen (Abb. 4.33, Seite 113). Da die Größenbestimmung vor allem bei Polymeren mit 500 bis 1000 Wiederholungseinheiten interessant ist (PPA-Alignmentmedien), scheint diese Methode mit derartigen Polymerlängen und benzylierten Polyphenylacetylenen leider nicht anwendbar zu sein.

## Teil D:

Im letzten Kapitel dieser Arbeit wurde gezeigt, dass unter angepassten Bedingungen Polymerisationsansätze von bis zu 10 Gramm mittels Rh-TPV möglich sind. In Reaktor-unterstützten Scale-up Polymerisationen wurden insgesamt 45 g von poly-(*ent*)-**88**, 5 g von poly-**90**, 15 g von poly-**91** und 20 g von poly-(*ent*)-**95** hergestellt und untersucht (Abb. 5.4).

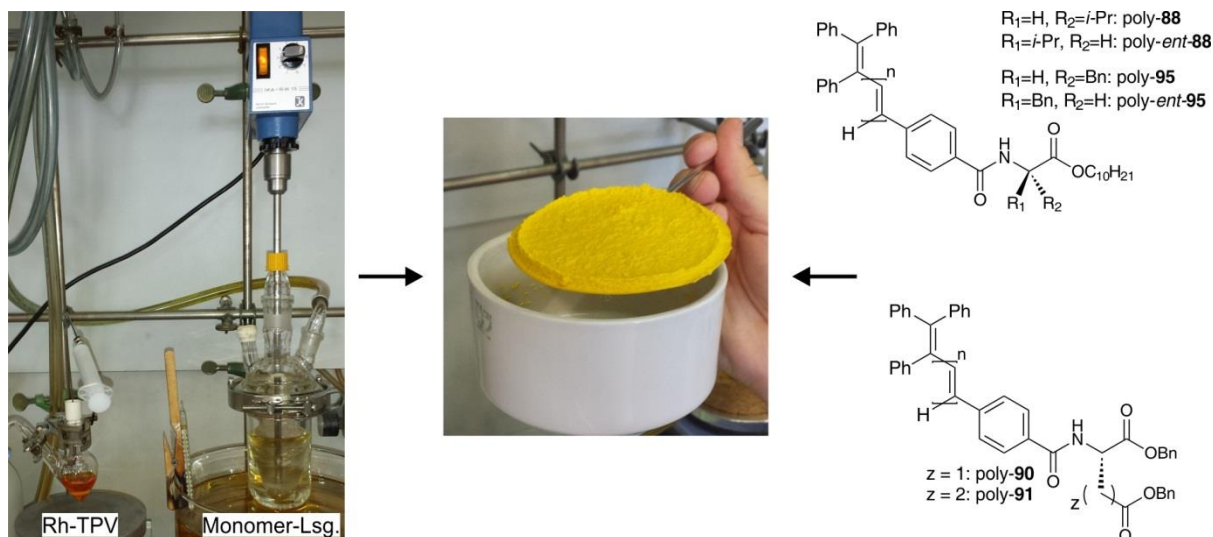


Abbildung 5.4: Reaktor-unterstützte Scale-up-Polymerisation von Aminosäure-funktionalisierten Phenylacetylenen in bis zu 10 Gramm-Polymerisationsansätzen.

Im Vergleich zu den jeweiligen Polymeren aus der, in der Literatur etablierten, Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalyse zeichnen sich die Polymere aus der Rh-TPV-Katalyse durch eine deutlich bessere Löslichkeit aus. Dadurch wird nicht nur Zeit bei der Aufarbeitung der Polymere gespart, auch die Herstellung der LLC-Phasen geht deutlich schneller (teilweise ohne Zentrifuge und innerhalb ~10 min.) und die Äquilibrierungszeit im Magnetfeld verkürzt sich auf wenige Minuten. Gleichzeitig zeigen alle Polymerchargen der jeweiligen Polymersorte untereinander konsistente Ergebnisse in Hinblick auf das LLC-Phasenverhalten und die orientierenden Eigenschaften. Aufgrund dieser Arbeiten wurde das angestrebte Ziel der Verfügbarkeit von Alignment-Medien auf Polyphenylacetylen-Basis mit reproduzierbaren Eigenschaften erfüllt. Durch den kommerziellen Vertrieb des Polymers PPA-Val-dec poly-**88**-u bei der Firma *Carbolution Chemicals GmbH* wird die Breite möglicher Anwender sowohl im akademischen Sektor, als auch in industriellen Forschungseinrichtungen vergrößert.

---

PPA-Val-dec poly-88: Anhand dieses Polymers wurde ein Polymerisationsprotokoll für die Durchführung der Scale-Up-Polymerisation in einem Reaktor mittels Rh-TPV entwickelt, welches auch für die übrigen Polymerisationen Anwendung fand. Es wurde gezeigt, dass eine reproduzierbare Polymerisation von jeweils 10 Gramm des Polymers mit 500, 750 und 1000 Wiederholungseinheiten möglich ist und zugleich monomodale Polymere mit PDI-Werten von 1.03-1.07 erhalten werden (Abb. 5.5). Wie die Untersuchung des LLC-Phasenverhaltens gezeigt hat, spielt die Kettenlänge der Polymere nur eine geringfügige Rolle. Längerkettige Polymere weisen zwar eine etwas niedrigere  $c_{krit}$  auf, benötigen dafür eine etwas längere Äquilibrationszeit im Magnetfeld. In Hinblick auf die orientierenden Eigenschaften spielt die Kettenlänge (bei 500 bis 1000 Wiederholungseinheiten) keine Rolle. Hier wurde der Testanalyt IPC in allen LLC-Proben mit den Polymeren poly-88-r, poly-88-s, poly-88-t und poly-88-u nahezu identisch (homochiraler Tensorvergleich, GCB-Werte von 0.995 bis 0.999) orientiert (Tabelle 4.7, Seite 138). Interessant ist die Tatsache, dass alle PPA-Val-dec Polymere, welche in einem Reaktor hergestellt wurden, einen nahezu linearen Verlauf der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung aufweisen. Dem gegenübergestellt, weisen alle PPA-Val-dec Polymere aus der Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalyse (k-poly-88<sup>[11]</sup>) und Polymere aus der Rh-TPV-Katalyse in einem Kolben mit einer multimodalen Molmassenverteilung (GPC-Analyse, poly-88-p und poly-88-q), einen zweistufigen Verlauf der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung auf. Die letztgenannten Polymere liefern deutlich schwankende GCB-Werte im homochiralen Tensorvergleich und sind nicht vergleichbar mit den GCB-Werten der Polymeren aus den Reaktor-Ansätzen.

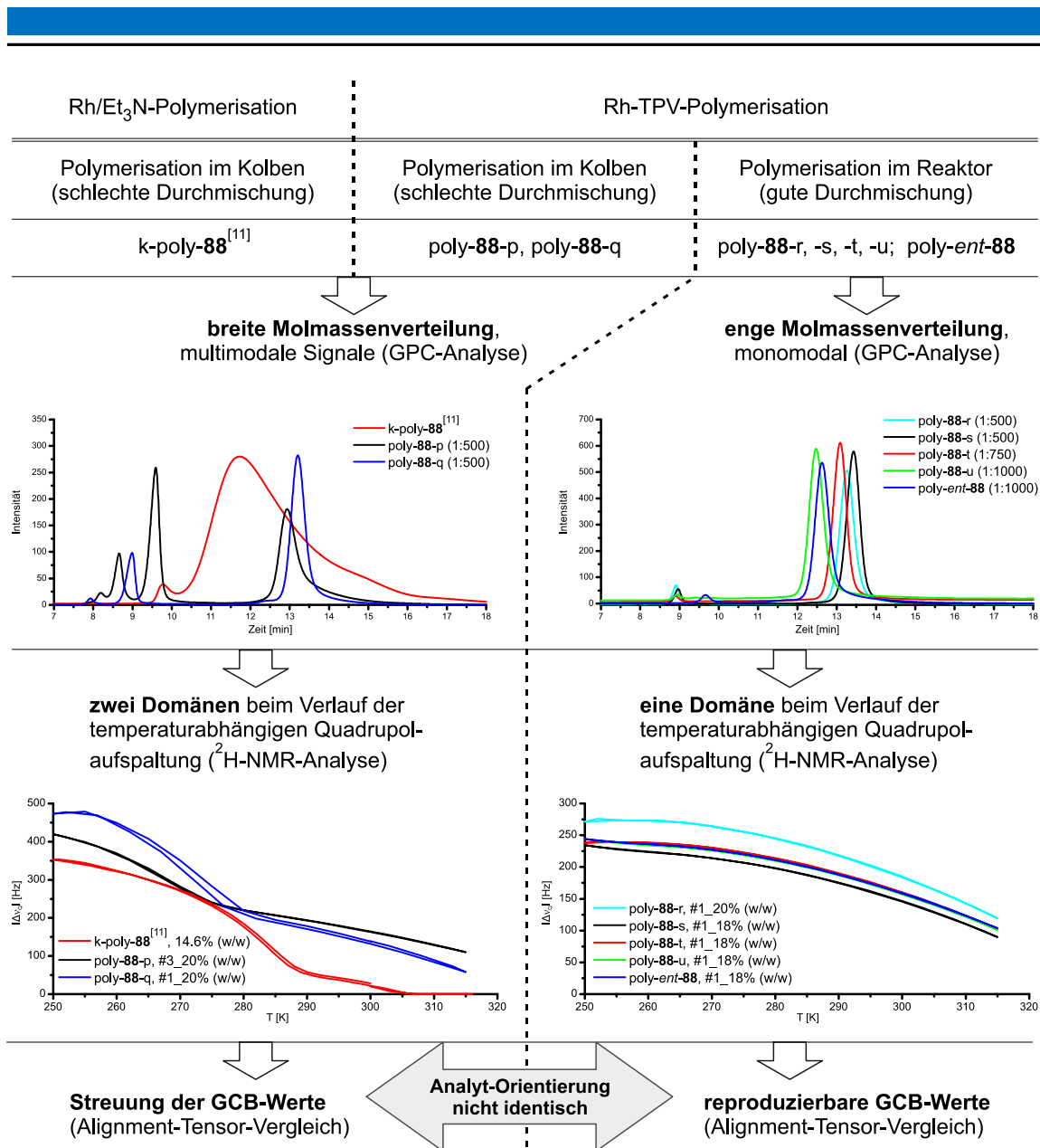


Abbildung 5.5: Gegenüberstellung der Polymereigenschaften von PPA-Val-dec aus der Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalyse und der Rh-TPV-Katalyse.

Zusammenfassend aus allen Ergebnissen kann nun folgendes gesagt werden:

Ein Polymer mit einer monomodalen Molmassenverteilung und einem sehr kleinen PDI ( $\sim < 1.10$ ) bildet in einer LLC-Phase eine sehr einheitliche und homogene Mesogen-Morphologie aus. Diese Homogenität spiegelt sich zum einen in dem Verlauf der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung und zum anderen in der Einheitlichkeit der Analyt-Orientierung wieder.

**PPA-Phe-dec poly-95:** Die Motivation für diese Scale-up Polymerisation basierte auf der sehr interessanten Eigenschaft des Polymers k-poly-95<sup>[10]</sup> (Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalyse) zur Ausbildung von drei Temperaturdomänen beim Verlauf der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung (Abb. 5.6). In Reaktor-unterstützten Scale-up Polymerisationen mittels Rh-TPV wurden drei Polymerchargen hergestellt und untersucht. Alle diese Chargen zeigten jedoch einen nahezu linearen temperaturabhängigen Verlauf der Quadrupolaufspaltung. Der homochirale Vergleich der ermittelten Alignment-Tensoren des Analyten IPC mit literaturbekannten Tensoren zeigte, dass die orientierende Eigenschaft mit der aus der mittleren Temperaturdomäne (MTD) fast übereinstimmt (Abb. 5.6) (vgl. Tabelle 4.10, Seite 161).

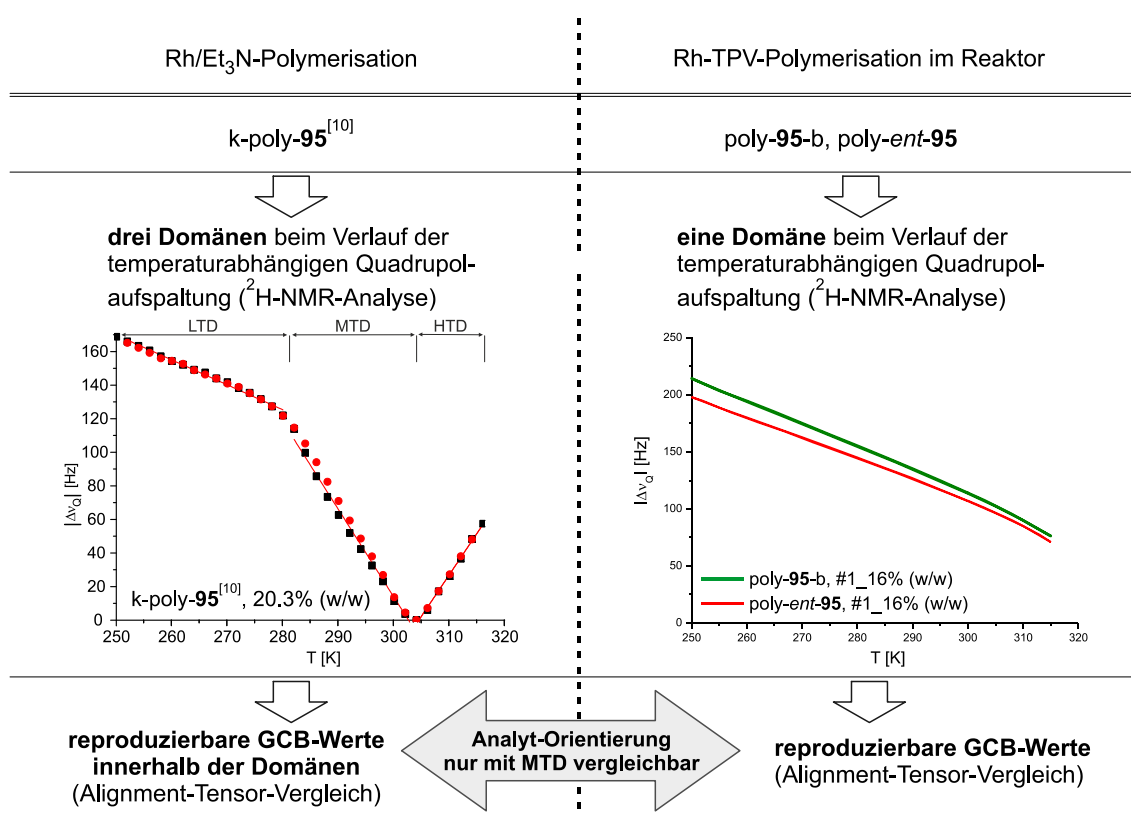


Abbildung 5.6: Gegenüberstellung der LLC-Phasen-Eigenschaften von PPA-Phe-dec aus der Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalyse und der Rh-TPV-Katalyse.

Da die GPC-Untersuchungen für dieses Polymer wahrscheinlich nicht reale Ergebnisse liefern, kann hier keine genaue Aussage über den Zusammenhang zwischen der Eigenschaft der Molmassenverteilung und des LLC-Phasenverhaltens gemacht werden. Aus diesem Grund sollten weitere GPC-Analysen der bestehenden Polymerchargen unter Variation von Additiven im Laufmittel, Wechsel des Laufmittels oder Verwendung einer anderen Trennsäule durchgeführt werden.



PPA-Asp-Bn<sub>2</sub> poly-90 und PPA-Glu-Bn<sub>2</sub> poly-91: Die Herstellung größerer Mengen dieser Polymere wurde durchgeführt, da sich diese PPAs durch niedrige  $c_{\text{krit}}$  und sehr große RDCs auszeichnen haben<sup>[135]</sup>. Wie beim Polymer PPA-Phe-dec kann auch hier keine genaue Aussage über die Qualität der Polymere bezüglich der Molmassenverteilung gemacht werden. Der Vergleich der orientierenden Eigenschaften und des LLC-Phasenverhaltens mit den Polymeren aus der Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalyse zeigt in beiden Fällen erstaunlich gute Übereinstimmung der Ergebnisse. Nennenswert ist hier die Tatsache, dass alle Chargen dieser Polymere, sowohl aus der Rh/Et<sub>3</sub>N-, als auch aus der Rh-TPV-Katalyse, einen linearen Verlauf der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung aufweisen (Abb. 5.7). Auch dieser Effekt unterstützt die zuvor aufgestellte Theorie über den Zusammenhang zwischen der Homogenität der LLC-Phasen-Morphologie und den einhergehenden Effekten eines linearen Verlaufs der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung und einer identischen Analyt-Orientierung.

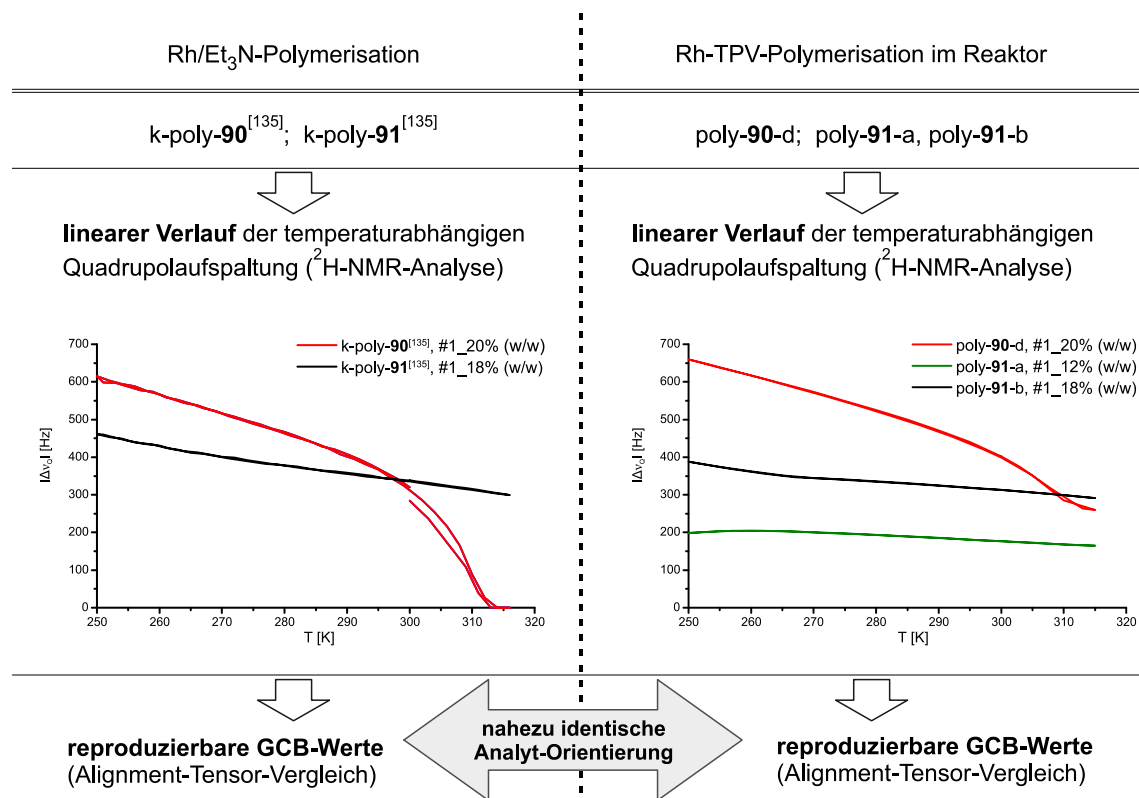


Abbildung 5.7: Gegenüberstellung der LLC-Phasen-Eigenschaften von PPA-Asp-Bn<sub>2</sub> (poly-90) und PPA-Glu-Bn<sub>2</sub> (poly-91) jeweils aus der Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalyse und der Rh-TPV-Katalyse.

## Ausblick:

Zur Polymergrößenbestimmung (Teil C) von Alkylketten-haltigen Polymeren wie z.B. das PPA-Val-dec poly-**88** ist die Verwendung eines *tert*-Butyl-funktionalisierten TPV-Initiators aufgrund der Signalüberlagerung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht möglich. Aus diesem Grund sollte eine Syntheseroute zur Darstellung eines TMS- bzw. TTMSS-funktionalisierten TPV-Initiators (Abb. 5.8) erarbeitet und die Thematik der Polymergrößenbestimmung mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie fortgeführt werden.

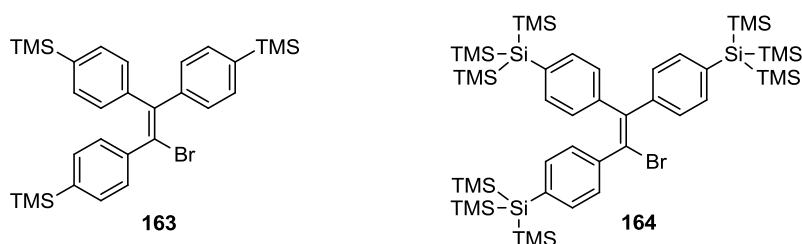
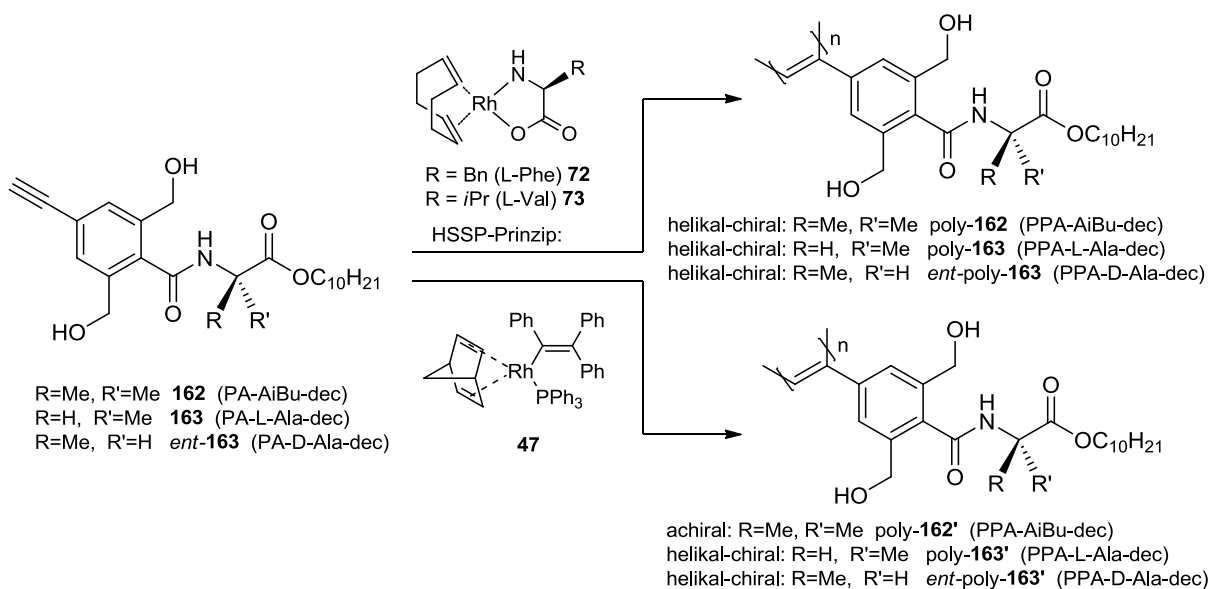


Abbildung 5.8: Zielstruktur eines TMS-funktionalisierten (**163**) bzw. eines TTMSS-funktionalisierten (**164**) TPV-Initiators zur Fortführung der Thematik der Polymergrößenbestimmung mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie.

Basierend auf der kürzlich publizierten Arbeit von JIA *et al.*<sup>[41c]</sup> in welcher ein Aminosäure-funktionalisierter Rh-Komplex zur gangselektiven Polymerisation eines achiralen Monomers verwendet wurde (Schema 2.14, Seite 26) wird hier eine mögliche Herangehensweise zur Klärung der Frage „Was ist für die Enantiodifferenzierung verantwortlich – helikal chirales Polymerrückgrat oder das Chiralitätszentrum?“ vorgeschlagen:

Wird ein Hydroxyl-modifiziertes Phenylacetylen **162** mit der achiralen Aminosäure  $\alpha$ -Amino-*iso*-buttersäure für eine gangselektive Polymerisation nach dem HSSP-Prinzip (*helix sense selective polymerization*) mittels **72** oder **73** verwendet, so könnte ein stabiles, helikal-chirales Polymer ohne Chiralitätszentren erhalten werden (Schema 5.3). Falls dieses Polymer eine LLC-Phase ausbildet, kann eine mögliche Enantiodifferenzierung durch einen Alignment-Tensor Vergleich untersucht werden. Als Gegenkontrolle sollten jedoch auch die strukturell verwandten, enantiomerenreinen Monomere **163** und *ent*-**163** mittels **72/ 73** polymerisiert und als Alignmentmedium charakterisiert werden. Die enantiomere Form *ent*-**163** sollte untersucht werden, falls die Chiralität des Rh-Komplexes einen negativen Einfluss auf die, von der

Aminosäure **163** induzierten Polymerhelizität ausüben sollte. Da es sich um noch nicht bekannte Monomere **162**, **163** und *ent*-**163** handelt, sollte darüber hinaus die etablierte Polymerisation dieser Monomere mittels Rh-TPV **47** durchgeführt und auch hier die Alignment-Eigenschaften untersucht werden.



Schema 5.3: Konzept zur möglichen Klärung der Ursache der Enantiomeren-Differenzierung.

---

## 6. Experimenteller Teil

---

### 6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

**Edukte und Reagenzien:** Die verwendeten Edukte und Reagenzien wurden bei verschiedenen Anbietern (Acros Organics, Sigma-Aldrich, Fluka, Merck, ABCR, Carbolution, Grüssing) gekauft und entweder direkt eingesetzt oder vor der Benutzung gereinigt bzw. getrocknet.

**Wasserfreie und entgaste Lösungsmittel:** THF und Toluol wurden von Natrium/Benzophenon; DCM,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{Et}_3\text{N}$  von  $\text{CaH}_2$  abdestilliert. Zum Entgasen der Lösungsmittel wurde die „freeze-pump-thaw“-Technik angewandt: Dabei wurden das Lösungsmittel in einem Schlenkkolben in flüssigem Stickstoff eingefroren, der Gasraum im Drehschiebervakuum evakuiert und der Kolben verschlossen. Anschließend wurde das Lösungsmittel langsam ins Vakuum aufgetaut. Dieses Vorgehen wurde noch zweimal wiederholt.

**Schutzgas:** Als Schutzgas kam Argon der Qualität 4.8 zum Einsatz. Für die Polymerisation wurde das Argon durch das Leiten über Molsieb 4 Å,  $\text{Cu}_2\text{O}$  und Phosphorpentoxid mit Indikator Sicapent<sup>®</sup> zusätzlich von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  befreit.

**Dünnschichtchromatographie (DC):** Qualitative Dünnschichtchromatographie erfolgte auf Kieselgelfertigplatten SilG/UV<sub>254</sub> einer Schichtdicke von 0.25 mm der Firma Machery Nagel & Co., Düren. Die Chromatogramme wurden zunächst unter einer UV-Lampe (254 nm) untersucht, anschließend wurden diese durch Behandlung mit einer 1%igen Kaliumpermanganatlösung und durch Erhitzen mit einem Bosch PHG 560 E Heißluftfön entwickelt. Zur Fixierung der Chromatogramme wurde überschüssiges Kaliumpermanganat in einem Wasserbad entfernt.

**Flash-Säulenchromatographie:** Für die Flash-Säulenchromatographie kamen Apparaturen der Firma Glasgerätebau Ochs GmbH zum Einsatz. Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60 (15 - 40  $\mu\text{m}$ ) der Firma Merck verwendet. Die Substanztrennungen wurden bei einem Druck von 2.5 bis 3.0 bar durchgeführt. Vor Beginn der Chromatographie wurde das Kieselgel durch Spülen mit Methanol, Essigsäureethylester und Petrolether konditioniert.

---

**Massenspektrometrie (MS):** ESI-MS-Spektren und APCI Spektren wurden mit einem Impact II Massenspektrometer der Firma Bruker Daltonik aufgenommen.

**Schmelzpunktbestimmung:** Die Schmelzpunkte wurden an der Schmelzpunktbestimmungs-Apparatur SG 2000 der Firma HWS-Laboratoriumstechnik gemessen und sind nicht korrigiert.

**Elementaranalysen (EA):** Elementaranalysen wurden mit Hilfe des C,H,N,S-Analyseapparates Vario EL III der Firma Elementar durchgeführt.

**Drehwerte:** Die Drehwerte wurden am Polarimeter 241 der Firma Perkin Elmer in 1 dm Küvetten mit einem Haake D8 Thermostaten und am Polarimeter Autopol V Plus der Firma Rudolph Research Analytical in 1 dm Küvetten gemessen. Niedermolekulare Verbindungen wurden mit einer Konzentration von  $c=1$ , mit ~100 mg Substanz gelöst in 10 mL  $\text{CHCl}_3$  und Polymere mit einer Konzentration von  $c=0.2$ , mit ~20 mg in 10 mL  $\text{CHCl}_3$  untersucht. Zur Messung wurden ca. 1.5 ml verwendet. Die Umrechnung der Werte erfolgte nach Gleichung (16):

$$\alpha \left[ \frac{\text{grad} \times \text{ml}}{\text{g} \times \text{dm}} \right] = \frac{\text{Messwert} [\text{grad}] \times 100}{\text{Polymerkonzentration} \left[ \frac{\text{g}}{100 \text{ ml}} \right] \times \text{Küvettenlänge} [\text{dm}]} \quad (16)$$

**CD-Spektroskopie:** Die Messung des Cirkulardichroismus wurde in einer 1 cm Quarzküvette mit einem Spektropolarimeter J-810 der Firma Jasco durchgeführt. Das verwendete Chloroform wurde kurz vor der Messung von  $\text{CaH}_2$  abdestilliert. Von den ermittelten Daten wurden jeweils die gemessenen Nullwerte des reinen Lösungsmittels subtrahiert. Die Umrechnung der Messwerte in molare Elliptizitäten erfolgte nach Gleichung (17):

$$[\theta] \left[ \frac{\text{grad} \times \text{cm}^2}{\text{dmol}} \right] = \frac{\text{Messwert} [\text{mgrad}] \times \text{Molmasse}_{(\text{Monomer})} \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{\text{Polymerkonzentration} \left[ \frac{\text{mg}}{\text{ml}} \right] \times \text{Küvettenlänge} [\text{cm}] \times 10} \quad (17)$$

Die gleichzeitig gemessene UV-Absorption wurde durch Gleichung (18) in molare Absorption umgerechnet:

$$\epsilon \left[ \frac{\text{l}}{\text{mol} \times \text{cm}} \right] = \frac{\text{Messwert} \times \text{Molmasse}_{(\text{Monomer})} \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]}{\text{Polymerkonzentration} \left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] \times \text{Küvettenlänge} [\text{cm}]} \quad (18)$$

---

**Gel-Permeations-Chromatographie (GPC):** Die GPC wurde mit einer HPLC-Pumpe der Firma Jasco bei einem Fluss von 1.0 ml/min und einem Druck von 35-38 bar bei 30°C durchgeführt. Dabei wurden zwei MZ-Gel-Sdplus  $10^3$  Å und  $10^5$  Å Säulen der Firma MZ-Analysetechnik verwendet. Zur Kalibrierung wurden Polystyrol-Standards der Firma Macherey-Nagel GmbH & Co. KG eingesetzt. Ca. 3 mg Polymer wurden in THF gelöst und mit 1 Tropfen Toluol als internen Standard pro 10 ml Lösungsmittel versetzt. 100 µl dieser Lösung wurden injiziert und mit THF als Laufmittel vermessen. Zur Detektion wurde ein UV975-Detektor der Firma Jasco eingesetzt und bei 254 nm betrieben. Die Chromatogramme wurden mit Hilfe der Software WinGPC der Firma Polymer Standard Service GmbH ausgewertet.

**Zentrifugation:** Die Zentrifugation wurde an der Rotina 46 Zentrifuge der Firma Hettich durchgeführt.

**Kernspinresonanzspektroskopie (NMR):** NMR-Spektren wurden an den Spektrometern DRX 300, ARX 300 und DRX 500 der Firma Bruker aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe der Software MestReNova, Version 8.1 der Firma Mestrelab Research S.L. oder Topspin, Version 3.1 der Firma Bruker.

Das verwendete Lösungsmittel, die Messfrequenz und die Messtemperatur sind den spektroskopischen Daten in Klammern vorangestellt. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben. Das Signal des eingesetzten Lösungsmittels wurde zur Kalibrierung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren verwendet.

$$\text{CDCl}_3 (\delta_{\text{CHCl}_3} = 7.26 \text{ ppm}, \delta_{\text{CDCl}_3} = 77.16 \text{ ppm})$$

$$\text{DMSO-d}_6 (\delta_{(\text{CHD}_2)\text{SO}(\text{CD}_3)} = 2.5 \text{ ppm}, (\delta_{(\text{CD}_3)\text{SO}(\text{CD}_3)} = 39.52 \text{ ppm})$$

Die Feinstrukturen der Protonen-Signale sind mit folgenden Abkürzungen gekennzeichnet: „s“ für Singulett, „bs“ für breites Singulett, „d“ für Dublett, „t“ für Triplett, „m“ für Multiplett, „dd“ für doppeltes Dublett. Die Lage der  $^{13}\text{C}$ -Signale wurde den breitbandentkoppelten Spektren entnommen und deren Zuordnung mit Hilfe der 2D-Spektren erreicht.

Alle anisotropen Proben wurden an einem DRX-500-NMR-Spektrometer mit 5 mm TBI Triple Resonanz Probenkopf mit z-Gradienten der Firma Bruker mit folgenden Basisfrequenzen aufgenommen:

---

$^1\text{H}$ : 500.15 MHz     $^{13}\text{C}$ : 125.76 MHz     $^2\text{H}$ : 76.78 MHz

Es wurden Norell 508-UP-7 NMR-Probenröhrchen verwendet und alle Messungen ohne Rotation aufgenommen.

**Laborjournalnummern:** Die Laborjournalnummern (AP-###) sind den jeweiligen Versuchsbeschreibungen zugeordnet.

---

## 6.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

### 6.2.1 AAV 1: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Aminosäureester-Tosylaten

#### Decylester:

In Anlehnung an die Literaturvorschrift<sup>[171]</sup> wird in einem Einhalsrundkolben die entsprechende Aminosäure (1 Äq.) mit *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (1.1 Äq.) in Toluol (mit 0.125-0.2M bez. Aminosäure) suspendiert und mit 1-Decanol **110** (0.95-1.0 Äq.) versetzt. Die Suspension wird unter Wasserabscheidung zum Rückfluss erhitzt. Nach der vollständigen Wasserfreisetzung wird die klare Lösung im Vakuum auf etwa die Hälfte eingengt und mit der doppelten Menge PE versetzt. Es wird zuerst bei 0°C und anschließend bei -20°C gelagert, der ausgefallene FS abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

#### Benzylester:

In Anlehnung an die Literaturvorschrift<sup>[159]</sup> wird in einem Einhalsrundkolben die entsprechende Aminosäure (1 Äq.) mit *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (1.1-1.2 Äq.) in Chloroform (mit 0.35M bez. Aminosäure) suspendiert und mit Benzylalkohol **111** (10 Äq.) versetzt. Die Suspension wird mit aufgesetztem inversem Wasserabscheider zum Rückfluss erhitzt. Nach der vollständigen Wasserfreisetzung wird die klare Lösung im Vakuum etwas eingengt, mit Diethylether versetzt und bei 0°C -> -20°C gelagert. Der erhaltene Feststoff kann erneut aus DCM und Diethylether umkristallisiert werden.

### 6.2.2 AAV 2: Allgemeine Arbeitsvorschrift einer EDC-aktivierten Amidbildung

Vor der eigentlichen Kupplung werden die eingesetzten Edukte aufgereinigt bzw. entschützt.

Ein Überschuss der notwendigen Menge an *p*-Acetylenbenzoesäure **53** wird in Diethylether gelöst, mit Aktivkohle versetzt und über Celite filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum zur Trockne eingengt und unter Hochvakuum nachgetrocknet.

Zur Freisetzung des Amins wird das Aminosäureester-tosylat (ca. 1.3 Äq.) in EE gelöst und dreimal mit jeweils dem gleichen Volumen einer gesättigten NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, einmal mit



---

Wasser und einmal mit Brine extrahiert, lange über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und nach dem Filtrieren im Vakuum zur Trockne eingeengt. Der freigesetzte Aminosäureester kann je nach Viskosität pur oder als Stammlösung in abs. DCM mit 0.6 M für die Kupplung verwendet werden.

In Anlehnung an die Literaturvorschrift<sup>[172]</sup> werden nun in einem ausgeheizten Schlenkkolben oder einem ausgeheizten Dreihalskolben unter Argon die aufgereinigte *p*-Acetylenbenzoesäure **53** (1 Äq.) und das DMAP (0.15 Äq.) vorgelegt, in abs. DCM (0.15 M bez. Säure) suspendiert und mit dem entsprechenden Aminosäureester-NH<sub>2</sub> (1.2 Äq.) versetzt. Es bildet sich eine klare gelbliche Lösung, welche auf 0°C abgekühlt und mit dem EDC (1.1 Äq.) versetzt wird. Es wird zunächst bei 0°C und anschließend bei RT bis zum Vollständigen Umsatz der Säure gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit Wasser und Brine extrahiert und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt durch Kristallisation aus EE/PE gereinigt. Es bildet sich jedoch meistens ein nicht farbloser, wachsartiger Feststoff, welcher durch Chromatographie an Kieselgel (EE/PE) gereinigt wird. Durch eine anschließende Kristallisation wird ein farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

### **6.2.3 AAV 3: Allgemeine Arbeitsvorschrift einer säurekatalysierten Veresterung zur Darstellung von PA-Val-Alkylestern**

Einer AK-Vorschrift folgend wird in einen Einhalsrundkolben die Säure N-(*p*-Acetylenbenzoyl)-(L)-Valin **120** (1 Äq.) in dem jeweiligen Alkohol (25-30 Äq.) suspendiert und mit konz. Schwefelsäure (0.2 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 1-2 d unter Rückfluss gerührt, anschließend mit EE verdünnt und mit Wasser, einer gesättigten NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Brine extrahiert. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeengt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (evtl. anschließender Kristallisation) wird das jeweilige Monomer als farbloser Feststoff erhalten.

#### 6.2.4 AAV 4: Allgemeine Arbeitsvorschrift einer GRIGNARD-Reaktion und einer anschließenden säurekatalysierten Eliminierung

##### Darstellung des GRIGNARD-Reagenzes:

In Anlehnung an die Literaturvorschrift<sup>[173]</sup> werden in einem ausgeheizten Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und Tropftrichter, bezogen auf das Benzyl- oder Phenylbromid, 1.4 Äq. Magnesium vorgelegt, unter Argon Atmosphäre für 30 min. gerührt und anschließend in etwas abs. THF oder abs. Et<sub>2</sub>O suspendiert. In dem Tropftrichter wird eine Lösung aus dem Benzyl- oder Phenylbromid in abs. THF oder abs. Et<sub>2</sub>O hergestellt und langsam zur Magnesium-Suspension zugetropft. Die Zugabe Geschwindigkeit wird so eingestellt, dass die Lösung leicht siedet. Nach vollständiger Zugabe wird die graue/ fast schwarze GRIGNARD-Lösung für 1 Stunde unter Rückfluss gerührt.

##### GRIGNARD-Reaktion:

Es wird ein zweiter Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und einem Tropftrichter ausgeheizt und die hergestellte GRIGNARD-Lösung mittels einer dicken Kanüle und einem gebastelten Glaswolle-Filter in den Tropftrichter überkanüliert und mit abs. THF bzw. abs. Et<sub>2</sub>O nachgewaschen. In den Dreihalskolben wird die Benzophenon-Verbindung (Benzyl-GRIGNARD) bzw. die Ester-Verbindung (Phenyl-GRIGNARD) vorgelegt und in abs. THF oder abs. Et<sub>2</sub>O gelöst. Nun wird die Lösung auf 0°C abgekühlt und die GRIGNARD-Lösung langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung bei RT über Nacht gerührt und anschließend mit einer gesättigten NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gequencht. Nachfolgend wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Essigester extrahiert. Nach Vereinigung der organischen Phasen werden diese über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene wachsartige Feststoff wird als Rohprodukt für die anschließende Eliminierung eingesetzt.

##### Säurekatalysierte Eliminierung mit Ameisensäure:

In Anlehnung an die Vorschrift<sup>[173]</sup> wird das Rohprodukt mit konz. Ameisensäure versetzt, wobei pro 1 g des ursprünglich eingesetzten Ketons 5-10 g der Säure verwendet werden. Die Mischung wird für 1 h unter Rückfluss gerührt, anschließend bei RT mit Wasser und EE versetzt, die organische Phase entfernt und die wässrige Phase mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert. Diese wird dreimal mit EE extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Brine gewaschen und

---

über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Filtrieren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch und/ oder durch Kristallisation gereinigt.

Säurekatalysierte Eliminierung mit *p*-Toluolsulfonsäure:

In Anlehnung an die Literaturvorschrift<sup>[174]</sup> wird das erhaltene Rohprodukt in Toluol, mit ~10 mL Toluol pro 1 g Substanz, gelöst und mit 0.4 Äq. *p*-Toluolsulfonsäure·Monohydrat versetzt. Die Lösung wird für 24 h zum Rückfluss erhitzt, anschließend mit Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel nach dem Filtrieren im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch und/ oder durch Kristallisation gereinigt.

#### **6.2.5 AAV 5: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Bromierung von TPV-Verbindungen**

In leichter Abwandlung der Literaturvorschrift<sup>[175]</sup> wird in einem ausgeheizten Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler und einem Tropftrichter unter Schutzgas das Olefin vorgelegt, in abs. DCM oder abs. Chloroform gelöst und bei 0°C langsam mit 1.4 Äq. Brom (gelöst in abs. DCM oder abs. CHCl<sub>3</sub>) versetzt. Anschließend wird die Lösung zum Rückfluss erhitzt und über Nacht gerührt. Durch Zugabe einer gesättigten NaHSO<sub>3</sub>-Lösung wird die Reaktion abgebrochen und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit DCM extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden anschließend mit Wasser und Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und nach dem Filtrieren das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird durch Kristallisation aus Ethanol gereinigt.

#### **6.2.6 AAV 6: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur PEG Funktionalisierung von phenolischen TPV-Verbindungen**

In leichter Abwandlung der Literaturvorschrift<sup>[163]</sup> wird in einem ausgeheizten Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler 1 Äq. der phenolischen TPV-Br Verbindung vorgelegt, mehrfach evakuiert, unter Argon mit der zuvor getrockneten Base

---

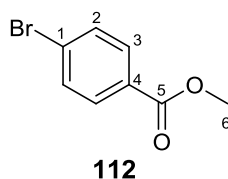
( $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder NaH) versetzt und durch Zugabe von abs. Toluol suspendiert. Anschließend wird ein Unterschuss des getrockneten Tosyl-MeO-PEG-2000 **140** zugegeben und das Reaktionsgemisch unter Argon zum Rückfluss erhitzt. Zum Abbruch wird das Salz über Celite® abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit  $\text{H}_2\text{O}$  und DCM versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Danach werden die vereinigten organischen Phasen mit Brine gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel nach dem Filtrieren im Vakuum entfernt. Der Rückstand kann durch das Fällern in Diethylether oder durch Kristallisation aus MTBE aufgereinigt werden.

## 6.3 Monomersynthese

### 6.3.1 Darstellung des Phenylacetylen-Bausteins

#### 6.3.1.1 Darstellung von *p*-Brombenzoesäure-methylester **112**

In Anlehnung an die Literaturvorschrift<sup>[176]</sup> werden in einem 2 L Dreihalsrundkolben 211.68 g (1.03 mol, 1.00 Äq.) *p*-Brombenzoesäure **100** in 1.0 l Methanol und 20.0 mL konz. Schwefelsäure versetzt und für 4 d unter Rückfluss gerührt. Zum Beenden der Reaktion wird die klare Reaktionslösung mit 300 mL Wasser versetzt, auf 0°C abgekühlt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Dieser wird aus 1.0 L Methanol umkristallisiert. Der farblose, kristalline Feststoff wird abfiltriert und in einer großen Kristallisierschale an Luft getrocknet. Durch Einengen der Mutterlauge im Vakuum und anschließender Kristallisation aus Methanol kann die Ausbeute gesteigert werden und es werden 186.40 g (0.87 mmol, 84%, Lit:<sup>[176]</sup> 82%) von *p*-Brombenzoesäure-methylester **112** erhalten. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.<sup>[176]</sup> (AP-399)



$R_F = 0.63$  (EE/PE = 1:1).

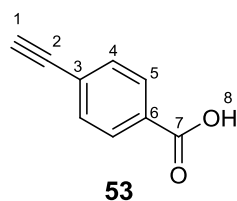
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 3.90$  (s, 6- $\text{H}_3$ ), 7.56 (d, 2- $\text{H}_2$ ), 7.88 (d, 3- $\text{H}_2$ ) ppm.

$^3J_{2,3} = 8.7$  Hz.

#### 6.3.1.2 Darstellung von *p*-Acetylenbenzoesäure **53**

In Abwandlung der Literaturvorschrift<sup>[176]</sup> und in Anlehnung an eine Arbeitskreisvorschrift<sup>[11]</sup> werden in einem mehrfach ausgeheizten 2 L Dreihalskolben unter Argon-Atmosphäre 60.05 g (279.25 mmol, 1.00 Äq.) *p*-Brombenzoesäure-methylester **112** vorgelegt und in 465 mL abs. THF und 465 mL abs.  $\text{Et}_3\text{N}$  (mit 0.3 M bez. Ester) gelöst. Es werden 1.47 g (5.59 mmol, 0.02 Äq.) Triphenylphosphan, 1.07 g (5.59 mmol, 0.02 Äq.) Kupfer(I)-iodid und 2.00 g (2.79 mmol, 0.01 Äq.)  $\text{Pd(II)-Cl}_2\text{-(PPh}_3)_2$  zugegeben und die Reaktionsmischung auf 0°C

abgekühlt. Mittels einer Spritze werden 52.5 ml (363.02 mmol, 1.30 Äq.) Trimethylsilylacetylen **101** versetzt, für 2 Stunden bei 0°C und anschließend für 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zum Beenden der Reaktion wird die Reaktionsmischung über Celite filtriert, mit THF nachgespült und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es bildet sich ein schwarzes Öl, welches zu einem grün-schwarzen Feststoff auskristallisiert. Zur Hydrolyse wird der Rückstand in 700 ml Methanol aufgenommen, bei 0°C langsam mit 700 ml (0.70 mol, 2.50 Äq.) einer 1 M NaOH-Lösung versetzt und im Anschluss über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird über Celite filtriert, mit Methanol/NaOH-Lösung (1 M) 1:1 (v/v) nachgewaschen und das Methanol im Vakuum entfernt. Die wässrige Phase wird mit 1 M HCl auf pH < 6 eingestellt, sodass das Produkt ausfällt. Es wird solange mit Ether versetzt, bis sich zwei klare Phasen bilden. Nun wird die organische Phase mit Wasser und Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Trockenmittel abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Auf diese Weise werden 40.78 g (279.04 mmol, 99%) *p*-Acetylenbenzoesäure **53** als bronzefarbenen Feststoff dargestellt. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur. (AP-438)



$R_F = 0.48$  (Et<sub>2</sub>O/PE = 1:1).

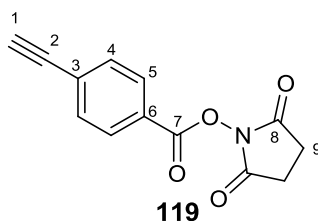
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta = 4.41$  (s, 1-H<sub>1</sub>), 7.58 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.93 (d, 5-H<sub>2</sub>), 13.13 (bs, 8-H<sub>1</sub>) ppm.

<sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.6 Hz.

### 6.3.1.3 Darstellung von *p*-Acetylenbenzoyloxy-succinimid **119**

In Modifikation der Literaturvorschrift<sup>[177]</sup> werden in einem mehrfach ausgeheizten 500 mL Schlenkkolben unter Argon-Atmosphäre 5.74 g (39.28 mmol, 1.00 Äq.) *p*-Acetylenbenzoesäure **53** in 220 mL abs. THF gelöst, mit 5.07 g (43.20 mmol, 1.10 Äq.) *N*-Hydroxysuccinimid **118** und 9.00 g (43.20 mmol, 1.10 Äq.) Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) versetzt und für 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung zur Entfernung des entstandenen Harnstoffderivates filtriert und das

Filtrat im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in 300 ml EE aufgenommen, mit Wasser und Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und nach dem Filtrieren im Vakuum eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Polaritätsgradient: EE/PE = 1:2, 2:1) aufgereinigt und anschließend aus Isopropanol umkristallisiert. Es werden 7.44 g (30.60 mmol, 78%, Lit.:<sup>[177]</sup> 93%) *p*-Acetylenbenzoyloxy-succinimid **119** als blassgelbe Kristalle erhalten. (AP-363)



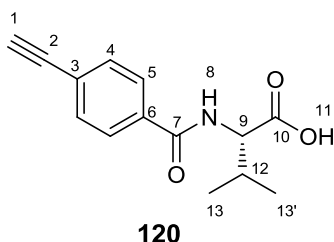
$R_F = 0.40$  (EE/PE = 1:1).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 2.90 (s, 9-H<sub>4</sub>), 3.32 (s, 1-H<sub>1</sub>), 7.60 (d, 4-H<sub>2</sub>), 8.08 (d, 5-H<sub>2</sub>) ppm.

<sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.6 Hz.

#### 6.3.1.4 Darstellung von *N*-(*p*-Acetylenbenzoyl)-(L)-Valin **120**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[11]</sup> werden in einem Einhalsrundkolben 5.71 g (23.50 mmol, 1.00 Äq.) *p*-Acetylenbenzoyloxy-succinimid **119** in einer Mischung aus 60 mL Ethanol, 40 mL DCM und 20 mL H<sub>2</sub>O (mit 3:2:1, (v:v:v), 0.2 M) suspendiert, mit 4.23 mL (30.54 mmol, 1.30 Äq.) Et<sub>3</sub>N und 3.06 g (25.84 mmol, 1.10 Äq.) (L)-Valin versetzt und bei RT für 4 d gerührt. Zum Abbruch wird das Reaktionsgemisch im Vakuum eingeeengt und der Rückstand mit 200 ml H<sub>2</sub>O versetzt. Die klare Lösung wird mit konz. HCl auf pH~2 versetzt und der ausgefallene Feststoff durch Zugabe von Ether gelöst. Die etherische Phase wird mit Wasser und Brine extrahiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend säulenchromatographisch (EE/PE = 1:2 + 1% AcOH (v/v)) aufgereinigt. Zur vollständigen Entfernung der Essigsäure wird der ölige Rückstand zweimal mit Toluol versetzt und im Vakuum eingeeengt. Der gebildete farblose Schaum wird in Benzol gelöst und gefriergetrocknet. Auf diese Weise kann *N*-(*p*-Acetylenbenzoyl)-(L)-Valin **120** als feinpulvriger Feststoff dargestellt werden (4.95 g, 20.18 mmol, 86%). (AP-444)



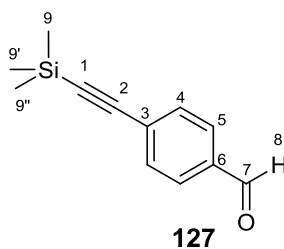
$R_F = 0.34$  (EE/PE = 1:2 + AcOH).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 1.02$  (zweimal d, 13, 13'-H<sub>4</sub>), 2.33 (m, 12-H<sub>1</sub>), 3.21 (s, 1-H<sub>1</sub>), 4.77 (dd, 9-H<sub>1</sub>), 6.75 (d, 8-H<sub>1</sub>), 7.54 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.74 (d, 5-H<sub>2</sub>), 8.27 (bs, 11-H<sub>1</sub>) ppm.

$^3J_{4,5} = 8.4$  Hz,  $^3J_{8,9} = 8.5$  Hz,  $^3J_{9,12} = 4.8$  Hz,  $^3J_{12,13} = 6.9$  Hz.

### 6.3.1.5 Darstellung von *p*-TMS-Acetylenbenzaldehyd **127**

In Abwandlung der Literaturvorschrift<sup>[178]</sup> werden in ausgeheizter Apparatur unter Schutzgas 15.0 g (80.26 mmol, 1 Äq.) *p*-Brombenzaldehyd **125**, 305.72 mg (1.61 mmol, 0.02 Äq.) CuI, 421.03 mg (1.61 mmol, 0.02 Äq.)  $\text{PPh}_3$  und 574.86 mg (0.80 mmol, 0.01 Äq.)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  vorgelegt, mehrmals evakuiert und unter Schutzgas in 120 ml abs. entg. THF und 120 ml abs. entg.  $\text{Et}_3\text{N}$  gelöst. Die Lösung wird auf 0°C gekühlt, langsam mit 13.61 ml (96.32 mmol, 1.20 Äq.) TMS-Acetylen **101** versetzt, 30 min. bei 0°C und im Anschluss für 16 h bei RT gerührt. Es bildet sich eine braune Lösung mit einem grauen Feststoff, welcher über Celite abfiltriert und mit THF nachgewaschen wird. Die Lösung wird mit 20 g groben Kieselgel versetzt, am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt und säulenchromatographisch (EE:PE (1:4)) aufgereinigt. Es werden 14.03 g (69.36 mmol, 86%, Lit<sup>[178]</sup>: 97%) *p*-TMS-Acetylenbenzaldehyd **127** als braunen Feststoff isoliert. (AP-199)



$R_F = 0.70$  (EE/PE = 1:4).

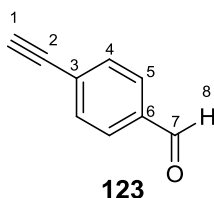


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 0.27 (s, 9/9'/9''-H<sub>12</sub>), 7.60 (dt, 4/4'-H<sub>2</sub>), 7.82 (dt, 5/5'-H<sub>2</sub>), 10.00 (s, 8-H<sub>1</sub>) ppm.

<sup>3</sup>J<sub>6/6',7/7'</sub> = 8.2 Hz.

#### 6.3.1.6 Darstellung von *p*-Acetylenbenzaldehyd **123**

In Anlehnung an die Literaturvorschrift <sup>[178]</sup> werden 13.92 g (68.82 mmol, 1 Äq.) des *p*-TMS-Acetylenbenzaldehyds **127** in 80 ml MeOH gelöst und mit 0.95 g (6.88 mmol, 0.10 Äq.) fein gemörsertem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt. Die Suspension wird bei RT für 2 h gerührt, im Anschluss über Celite filtriert, mit MeOH nachgewaschen und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Der erhaltene Feststoff wird in 200 ml EE aufgenommen, einmal mit einer gesättigten Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, einmal mit Wasser und einmal mit Brine gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch (EE/PE = 1:9) aufgereinigt. Auf diese Weise werden 3.14 g (24.13 mmol, 35%, Lit<sup>[178]</sup>: 93%) *p*-Acetylenbenzaldehyd **123** als beigen Feststoff dargestellt. (AP-204)



R<sub>F</sub> = 0.38 (EE/PE = 1:9).

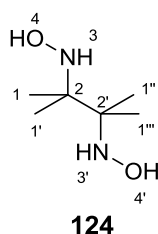
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 3.29 (s, 1-H<sub>1</sub>), 7.63 (d, 4/4'-H<sub>2</sub>), 7.84 (m, 5/5'-H<sub>2</sub>), 10.02 (s, 8-H<sub>1</sub>) ppm.

<sup>3</sup>J<sub>4/4',5/5'</sub> = 8.3 Hz.

### 6.3.2 Darstellung von Vorläufern des radikalischen Phenylacetylen

#### 6.3.2.1 Darstellung von 2,3-Dihydroxyamin-2,3-dimethyl-butan **124**

In Anlehnung an die Literaturvorschrift<sup>[179]</sup> werden in einem 300 ml Erlenmeyerkolben 2.30 g (85.10 mmol, 5.1 Äq.) bodengroße Stücke Alufolie flach vorgelegt, mit einer Quecksilberlösung (1.59 g (5.84 mmol, 0.35 Äq.) HgCl<sub>2</sub> in 53ml Wasser (3% ww) gelöst) versetzt und mit einem breiten Glasstab umgerührt. Es bildet sich sofort eine dunkle Lösung, welche nach genau 2.5 min. dekantiert wird. Die Aluminiumreste werden schnell mit je 3x ca. 100 ml Wasser und THF gewaschen (wird ebenfalls dekantiert, die Waschlösung wird immer heller bis klar) und anschließend mit 100 ml THF versetzt, auf 0°C gekühlt und für 15 min. gerührt. Zu dieser Suspension werden 10 ml Wasser und 3.0 g (16.69 mmol, 1 Äq.) 2,3-Dimethyl-2,3-dinitro-butan **126** gelöst in 135 ml THF zugegeben und für 75 min. bei 0°C gerührt. Dabei löst sich das Aluminium auf und es bildet sich eine schwarze Suspension, welche über Celite abfiltriert und mit THF nachgewaschen wird. Die Mutterlauge wird am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt, sodass 2.06 g 2,3-Dihydroxyamin-2,3-dimethyl-butan **124** als weißen Feststoff erhalten werden. Der Feststoff enthält noch ca. 6% (wahrscheinlich) einfach reduziertes Edukt, was einer theoretischen Ausbeute von 78% (13.02 mmol) entspricht (Lit<sup>[179]</sup>: 76%). (AP-202)

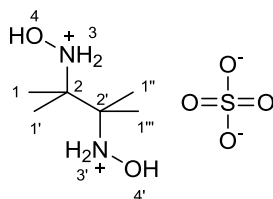


<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ = 0.99 (s, 1-1'''-H<sub>12</sub>), 5.38 (br. s, 3/3'-H<sub>2</sub>), 6.93 (br. s, 4/4'-H<sub>2</sub>) ppm.

#### 6.3.2.2 Darstellung von 2,3-Dihydroxyammonium-2,3-dimethyl-butan-sulfat **128**

In Anlehnung an die Literaturvorschrift<sup>[180]</sup> werden 2.0 g (94% Reinheit, 12.69 mmol, 1 Äq.) 2,3-Dihydroxyamin-2,3-dimethyl-butan **124** in 115 ml Ethanol und 17 ml H<sub>2</sub>O gelöst und tropfenweise mit 8 ml einer 20%igen (v/v) ethanolischen Schwefelsäure-Lösung versetzt. Die Suspension wird für 30 min. bei 0°C gelagert, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und aus 90 ml Ethanol/H<sub>2</sub>O (1:1, v/v) umkristallisiert. Auf diesem Wege werden 2.72 g (11.04 mmol,

87%, Lit.<sup>[180]</sup>: 39% über zwei Stufen) 2,3-Dihydroxyammonium-2,3-dimethyl-butan-sulfat **128** als kristallinen, weißen Feststoff erhalten. (AP-203)

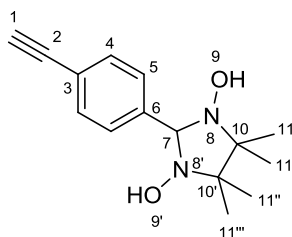


**128**

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ = 1.19 (s, 1-1'''-H), 4-9 (br. s, 3/3', 4/4'-H) ppm.

### 6.3.2.3 Darstellung von N-N'-Dihydroxyl-(p-phenylacetylen)-tetramethyl-imidazolidin **129**

In Anlehnung an die Literaturvorschrift<sup>[181]</sup> werden 1.23 g (9.46 mmol, 1 Äq.) *p*-Acetylenbenzaldehyd **123** in 9.4 ml Methanol gelöst, auf 50°C erhitzt und mit einer auf 50°C erwärmten Lösung aus 2.50 g (9.46 mmol, 1 Äq.) 2,3-Dihydroxyammonium-2,3-dimethyl-butan-sulfat **128** in 14 ml Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend über Nacht bei RT gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wird das Gemisch mit 25 ml einer gesättigten NaHCO<sub>3</sub>-Lösung versetzt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und aus 40 ml Methanol umkristallisiert. Es werden 0.93 g (3.57 mmol, 38%, Lit.<sup>[181]</sup>: 83%) *N*-N'-Dihydroxyl-(*p*-phenylacetylen)-tetramethyl-imidazolidin **129** als hellgelbe Kristalle isoliert. (AP-206)



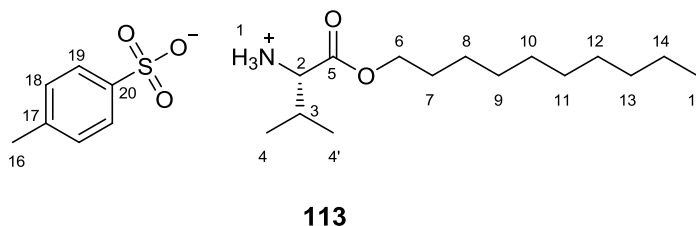
**129**

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K): δ = 1.03+1.07 (zweimal s, 11-/11'''-H<sub>12</sub>), 4.13 (s, 1-H<sub>1</sub>), 4.51 (s, 7-H<sub>1</sub>), 7.46 (m, 4/4', 5/5'-H<sub>4</sub>), 7.80 (br. s, 9/9'-H<sub>2</sub>) ppm.

### 6.3.3 Darstellung von Aminosäureestern

#### 6.3.3.1 Darstellung von L-Valin-decylester-tosylat **113**

Der AAV 1 folgend werden 39.13 g (330.67 mmol) L-Valin **102**, 72.61 g (377.91 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat und 50.35 g (314.92 mmol) 1-Decanol **110** in 1.6 L Toluol unter Wasserabscheidung refluxiert. Nach Kristallisation wird L-Valin-decylester-tosylat **113** mit einer Ausbeute von 129.27 g (96%) als farblosen Feststoff erhalten. (AP-443)

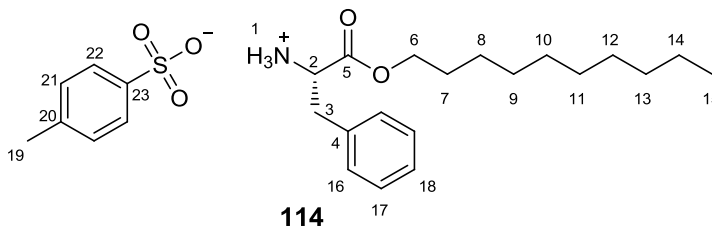


<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 0.84-0.95 (m, 4/4'-H<sub>6</sub>, 15-H<sub>3</sub>), 1.22 (m, 8-14-H<sub>14</sub>), 1.51 (m, 7-H<sub>2</sub>), 2.18 (m, 3-H<sub>1</sub>), 2.33 (s, 16-H<sub>3</sub>), 3.80-4.11 (m, 2-H<sub>1</sub>, 6-H<sub>2</sub>), 7.12 (d, 18-H<sub>2</sub>), 7.75 (d, 19-H<sub>2</sub>), 7.85-8.11 (m, 1-H<sub>3</sub>) ppm.

<sup>3</sup>J<sub>18, 19</sub> = 8.3 Hz.

#### 6.3.3.2 Darstellung von L-Phenylalanin-decylester-tosylat **114**

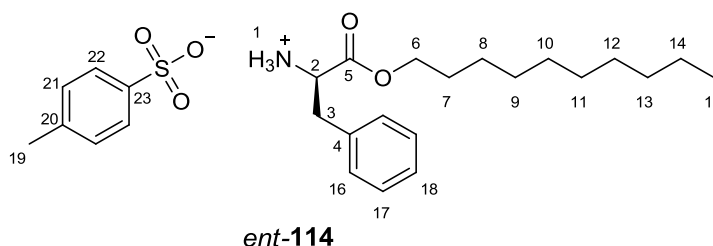
Der AAV 1 folgend werden 15.02 g (89.99 mmol) L-Phenylalanin **103** und 19.02 g (98.99 mmol, 1.1 Äq.) *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat in 720 mL Toluol suspendiert, mit 14.39 g (89.99 mmol, 1.0 Äq.) 1-Decanol **110** versetzt und für 20 Stunden unter Rückfluss gerührt. Die klare, farblose Reaktionslösung wird im Vakuum auf 300 ml eingengt, mit 700 ml PE versetzt und bei -20°C gelagert. Dabei fällt ein farbloser Feststoff aus, welcher abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. 42.9 g (89.81 mmol, ~99%) des L-Phenylalanin Esters **114** werden auf diese Weise als farblosen, wachsartigen Feststoff erhalten. (AP-IM-01)



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 0.88 (t, 15-H<sub>3</sub>), 1.02 (m, 7-H<sub>2</sub>), 1.07-1.37 (m, 8-14-H<sub>14</sub>), 2.33 (s, 19-H<sub>3</sub>), 3.03+3.23 (zweimal dd, 3-H<sub>2</sub>), 3.84 (m, 6-H<sub>2</sub>), 4.23 (m, 2-H<sub>1</sub>), 7.12 (m, 16-18-H<sub>5</sub>, 21-H<sub>2</sub>), 7.73 (d, 22-H<sub>2</sub>), 8.18 (d, 1-H<sub>3</sub>) ppm.

### 6.3.3.3 Darstellung von D-Phenylalanin-decylester-tosylat *ent*-114

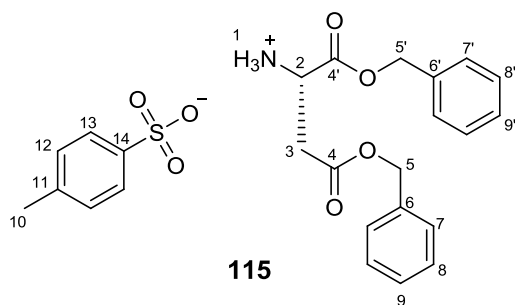
Der AAV I folgend werden 7.70 g (46.61 mmol) D-Phenylalanin *ent*-103 und 9.85 g (51.27 mmol, 1.1 Äq.) *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat in 380 mL Toluol suspendiert, mit 7.45 g (46.61 mmol, 1.0 Äq.) 1-Decanol **110** versetzt und für 20 Stunden unter Rückfluss gerührt. Die klare, farblose Reaktionslösung wird im Vakuum eingengt, mit PE versetzt und bei -20°C gelagert. Der ausgefallene Feststoff wird in etwas DCM gelöst, mit PE versetzt und erneut bei -20°C gelagert. Nach dem Filtrieren und Trocknen des farblosen Feststoffs werden auf diese Weise 21.15 g (95%) von D-Phenylalanin-decylester-tosylat *ent*-114 dargestellt. (AP-IM-04)



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 0.88 (t, 15-H<sub>3</sub>), 1.04 (m, 7-H<sub>2</sub>), 1.09-1.39 (m, 8-14-H<sub>14</sub>), 2.33 (s, 19-H<sub>3</sub>), 3.05+3.24 (zweimal dd, 3-H<sub>2</sub>), 3.86 (m, 6-H<sub>2</sub>), 4.24 (m, 2-H<sub>1</sub>), 7.12 (m, 16-18-H<sub>5</sub>, 21-H<sub>2</sub>), 7.72 (d, 22-H<sub>2</sub>), 8.19 (d, 1-H<sub>3</sub>) ppm.

### 6.3.3.4 Darstellung von L-Asparaginsäure-dibenzylester-tosylat **115**

Der AAV I folgend werden 8.01 g (58.94 mmol) L-Asparaginsäure **104**, 12.68 g (65.97 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat und 64.38 g (589.39 mmol) Benzylalkohol **111** in 160 ml Chloroform suspendiert und unter Wasserabscheidung über Nacht gerührt. Nach Kristallisation der Reaktionsmischung werden 25.35 g (52.21 mmol, 89%) L-Asparaginsäure-dibenzylester-tosylat **115** in Form eines farblosen Feststoffs gewonnen. (AP-KS-25)

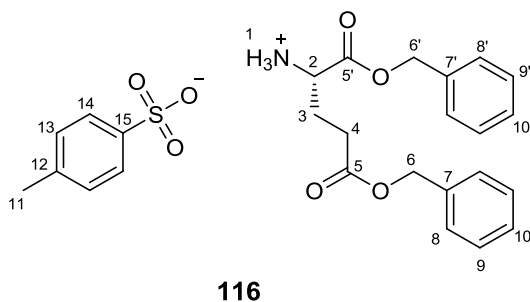


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 2.28 (s, 10-H<sub>3</sub>), 3.10+3.17 (zweimal dd, 3-H<sub>2</sub>), 4.50 (m, 2-H<sub>1</sub>), 4.92+5.02 (d, 5/5'-H<sub>4</sub>), 7.03 (d, 12-H<sub>2</sub>), 7.15-7.30 (m, 7/7'-9'-H<sub>10</sub>), 7.75 (d, 13-H<sub>2</sub>), 8.45 (s, 1-H<sub>3</sub>) ppm.

$^2J_{3a,3b}$  = 18.0 Hz,  $^3J_{12,13}$  = 8.2 Hz.

#### 6.3.3.5 Darstellung von L-Glutaminsäure-dibenzylester-tosylat **116**

Der AAV I folgend werden 10.00 g (66.61 mmol) L-Glutaminsäure **105**, 15.36 g (79.93 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat und 72.76 g (666.08 mmol) Benzylalkohol **111** in 200 ml Chloroform suspendiert und unter Wasserabscheidung gerührt. Nach Kristallisation der Reaktionsmischung wird der erhaltene Feststoff zusätzlich aus DCM und Diethylether umkristallisiert und man erhält 27.77 g (55.59 mmol, 82%) L-Glutaminsäure-dibenzylester-tosylat **116** in Form farbloser Nadeln. (AP-178)

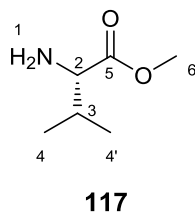


**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 2.19 (m, 3-H<sub>2</sub>), 2.24 (s, 11-H<sub>3</sub>), 2.33+2.59 (m, 4-H<sub>2</sub>), 4.15 (m, 2-H<sub>1</sub>), 4.94+5.03 (m, 6/6'-H<sub>4</sub>), 6.98 (d, 13-H<sub>2</sub>), 7.20-7.30 m, 8/8'-10/10'-H<sub>10</sub>), 7.71 (d, 14-H<sub>2</sub>), 8.38 (d, 1-H<sub>3</sub>) ppm.

$^3J_{13,14}$  = 8.2 Hz.

### 6.3.3.6 Darstellung von L-Valin-methylester **117**

In Anlehnung an die Literaturvorschrift<sup>[182]</sup> werden 10.0 g (85.36 mmol, 1 Äq.) L-Valin **102** in 100 mL MeOH gelöst, auf 0°C abgekühlt und tropfenweise mit 11.17 g (93.9 mmol, 1.1 Äq.) frisch destilliertem Thionylchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei RT gerührt, anschließend im Vakuum zur Trockne eingeeengt und der erhaltene Feststoff zweimal in Diethylether suspendiert und filtriert. Das Rohprodukt wird in reichlich EE gelöst, dreimal mit dem gleichen Volumen einer gesättigten NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, einmal mit Wasser und einmal mit Brine extrahiert (jeweils mit Rückextraktion der wässrigen Phase), lange über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und nach dem Filtrieren im Vakuum zur Trockne eingeeengt. Auf diese Weise werden 7.5 g (57.18 mmol, 67%) L-Valin-methylester **117** als farblose Lösung erhalten. (AP-454)



**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 0.85+0.92 (zweimal d, 4/4'-H<sub>6</sub>), 1.39 (s, 1-H<sub>2</sub>), 1.95 (m, 3-H<sub>1</sub>), 3.24 (d, 2-H<sub>1</sub>), 3.67 (s, 6-H<sub>3</sub>) ppm.

$^3J_{2,3}$  = 5.1 Hz.

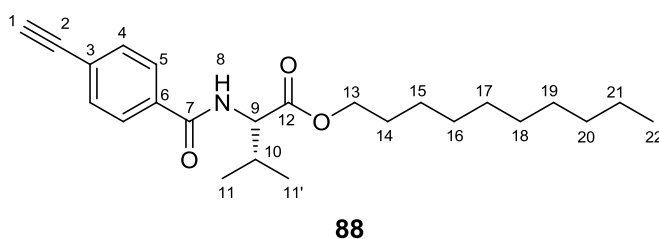
**ORD** (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>):

$(\alpha)_{633}^{20} = +34.6$	$(\alpha)_{589}^{20} = +41.2$	$(\alpha)_{546}^{20} = +50.2$
$(\alpha)_{436}^{20} = +94.4$	$(\alpha)_{405}^{20} = +117.4$	$(\alpha)_{365}^{20} = +166.7$

## 6.3.4 Darstellung der Monomere

### 6.3.4.1 Darstellung von *p*-Acetylenbenzoyl-L-valin-decylester **88**

Der AAV 2 folgend werden 15.55 g (106.40 mmol) *p*-Acetylenbenzoesäure **53**, 1.97 g (15.96 mmol) DMAP und 32.87 g (127.68 mmol) L-Valin-decylester-NH<sub>2</sub> in 1.0 L abs. DCM gelöst, auf 0°C gekühlt und mit 22.66 g (117.04 mmol) EDC versetzt. Nach Kristallisation aus 100 ml EE und 900 ml PE, Säulenchromatographie (EE/PE = 1:9) und erneuter Kristallisation wird das Produkt als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 86% (35.10 g, 91.04 mmol) erhalten. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur<sup>[9]</sup>. (AP-445)



$R_F = 0.73$  (EE/PE = 1:1).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 0.88$  (t, 22-H<sub>3</sub>), 1.00 (zweimal d, 11/11'-H<sub>6</sub>), 1.26 (m, 15-21-H<sub>14</sub>), 1.66 (m, 14-H<sub>2</sub>), 2.28 (m, 10-H<sub>1</sub>), 3.20 (s, 1-H<sub>1</sub>), 4.16 (m, 13-H<sub>2</sub>), 4.76 (dd, 9-H<sub>1</sub>), 6.64 (d, 8-H<sub>1</sub>), 7.55 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.76 (d, 5-H<sub>2</sub>) ppm.

<sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 8.5 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 14.2$  (22-C), 18.1+19.1 (11/11'-C), 22.8-32.0 (15-21-C), 31.8 (10-C), 57.7 (9-C), 65.8 (13-C), 79.7 (1-C), 82.9 (2-C), 125.7 (6-C), 127.1 (5-C), 132.4 (4-C), 134.3 (3-C), 166.5 (7-C), 172.3 (12-C) ppm.

Masse, APCI (C<sub>24</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>3</sub>) m/z [M+H]<sup>+</sup>: gemessen: 386.27; berechnet: 386.27

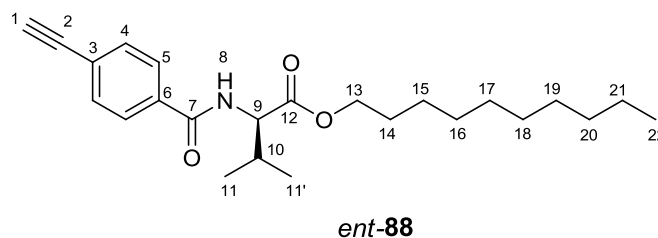
ORD (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>):

$[\alpha]_{589}^{20} = +45.1$	$[\alpha]_{578}^{20} = +49.5$	$[\alpha]_{546}^{20} = +56.5$
$[\alpha]_{436}^{20} = +102.7$	$[\alpha]_{405}^{20} = +129.1$	$[\alpha]_{365}^{20} = +181.7$



#### 6.3.4.2 Darstellung von *p*-Acetylenbenzoyl-D-valin-decylester *ent*-88

Dieses Monomer wurde mir mit freundlicher Unterstützung von M.Sc. Markus Noll zur Verfügung gestellt. Die Herstellung des D-Valin-decylesters ist an die AAV I angelehnt. Die anschließende Amidbildung folgt der Beschreibung in Abschnitt 6.3.1.4 durch die Verwendung des *p*-Acetylenbenzoyloxy-succinimids **119**. Für genaue Details siehe Enso-Einträge: MN-205 und MN-216.



$R_F = 0.73$  (EE/PE = 1:1).

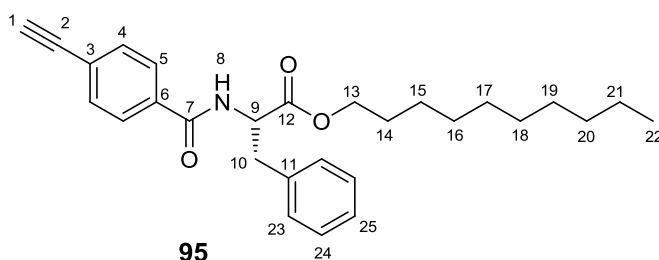
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 0.87$  (t, 22- $\text{H}_3$ ), 1.00 (zweimal d, 11/11'- $\text{H}_6$ ), 1.26 (m, 15-21- $\text{H}_{14}$ ), 1.66 (m, 14- $\text{H}_2$ ), 2.28 (m, 10- $\text{H}_1$ ), 3.20 (s, 1- $\text{H}_1$ ), 4.16 (m, 13- $\text{H}_2$ ), 4.76 (dd, 9- $\text{H}_1$ ), 6.64 (d, 8- $\text{H}_1$ ), 7.56 (d, 4- $\text{H}_2$ ), 7.76 (d, 5- $\text{H}_2$ ) ppm.

$^3J_{4,5} = 8.5$  Hz,  $^3J_{8,9} = 8.6$  Hz.

**ORD** (c = 1.04,  $\text{CHCl}_3$ ):  $[\alpha]_{589}^{20} = -45.6$        $[\alpha]_{579}^{20} = -48.6$        $[\alpha]_{546}^{20} = -56.0$   
 $[\alpha]_{436}^{20} = -102.8$        $[\alpha]_{405}^{20} = +128.7$        $[\alpha]_{365}^{20} = +182.1$

### 6.3.4.3 Darstellung von *p*-Acetylenbenzoyl-L-phenylalanin-decylester **95**

Der AAV 2 folgend werden 8.05 g (55.09 mmol) *p*-Acetylenbenzoesäure **53**, 1.02 g (8.26 mmol) DMAP und 20.19 g (66.11 mmol) L-Phenylalanin-decylester-NH<sub>2</sub> (als Stammlösung mit 0.65 M in abs. DCM) in 400 mL abs. DCM gelöst, auf 0°C gekühlt und mit 11.74 g (60.60 mmol) EDC versetzt. Nach 24 h wird die Reaktionsmischung extrahiert, einmal aus 120 ml EE und 250 ml PE umkristallisiert und säulenchromatographisch (EE/PE = 1:4) gereinigt. Das erhaltene klare, farblose Öl wird ein letztes Mal aus EE/PE umkristallisiert und man erhält 20.76 g (47.88 mmol) des Monomer **95** mit einer Ausbeute von 87% als farblosen Feststoff. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.<sup>[10]</sup> (AP-IM-03)



$R_F = 0.49$  (EE/PE = 1:4).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 0.92 (t, 22-H<sub>3</sub>), 1.25-1.39 (m, 15-21-H<sub>14</sub>), 1.65 (m, 14-H<sub>2</sub>), 3.22 (s, 1-H<sub>1</sub>), 3.28 (zweimal dd, 10-H<sub>2</sub>), 4.17 (m, 13-H<sub>2</sub>), 5.08 (m, 9-H<sub>1</sub>), 6.64 (d, 8-H<sub>1</sub>), 7.16 (m, 23-H<sub>2</sub>), 7.30 (m, 24/25-H<sub>3</sub>), 7.55 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.70 (d, 5-H<sub>2</sub>) ppm.

$^3J_{4,5} = 8.3$  Hz,  $^3J_{8,9} = 7.6$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 14.2 (22-C), 22.8-32.0 (15-21-C), 38.1 (10-C), 53.8 (9-C), 66.0 (13-C), 79.7 (1-C), 82.8 (2-C), 125.8 (11-C), 127.1 (5-C), 127.3-129.5 (23-25-C), 132.4 (4-C), 134.1 (6-C), 136.0 (3-C), 166.1 (7-C), 171.7 (12-C) ppm.

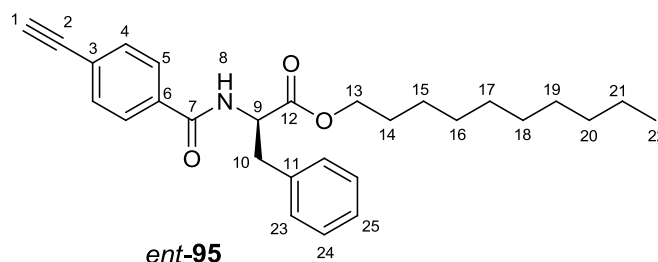
**Masse, APCI** (C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>3</sub>)  $m/z$  [M+H]<sup>+</sup>: gemessen: 434.269; berechnet: 434.269

**ORD** (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>):

$[\alpha]_{589}^{20} = +83.1$	$[\alpha]_{578}^{20} = +89.6$	$[\alpha]_{546}^{20} = +103.5$
$[\alpha]_{436}^{20} = +196.2$	$[\alpha]_{405}^{20} = +249.0$	$[\alpha]_{365}^{20} = +359.7$

#### 6.3.4.4 Darstellung von *p*-Acetylenbenzoyl-D-phenylalanin-decylester *ent*-95

Der AAV 2 folgend werden 4.81 g (32.94 mmol) *p*-Acetylenbenzoesäure **53**, 0.61 g (4.94 mmol) DMAP und 12.07 g (39.53 mmol) D-Phenylalanin-decylester-NH<sub>2</sub> in 300 mL abs. DCM gelöst, auf 0°C gekühlt und mit 7.02 g (36.23 mmol) EDC versetzt. Nach 24 h wird wässrig aufgearbeitet, aus 70 ml EE und 420 ml PE umkristallisiert und säulenchromatographisch (EE/PE = 1:4) aufgereinigt. Anschließende Kristallisation liefert das Produkt *ent*-**95** mit einer Ausbeute von 11.91 g (27.47 mmol, 83%) als farblosen Feststoff. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.<sup>[10]</sup> (AP-IM-05)



$R_F = 0.49$  (EE/PE = 1:4).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 0.92 (t, 22-H<sub>3</sub>), 1.23-1.39 (m, 15-21-H<sub>14</sub>), 1.65 (m, 14-H<sub>2</sub>), 3.22 (s, 1-H<sub>1</sub>), 3.28 (zweimal dd, 10-H<sub>2</sub>), 4.16 (m, 13-H<sub>2</sub>), 5.08 (m, 9-H<sub>1</sub>), 6.67 (d, 8-H<sub>1</sub>), 7.16 (m, 23-H<sub>2</sub>), 7.25-7.33 (m, 24/25-H<sub>3</sub>), 7.54 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.70 (d, 5-H<sub>2</sub>) ppm.

$^3J_{4,5} = 8.5$  Hz,  $^3J_{8,9} = 7.5$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 14.2 (22-C), 22.8-32.0 (15-21-C), 38.1 (10-C), 53.8 (9-C), 66.0 (13-C), 79.7 (1-C), 82.8 (2-C), 125.8 (11-C), 127.1 (5-C), 127.3-129.5 (23-25-C), 132.4 (4-C), 134.1 (6-C), 136.0 (3-C), 166.1 (7-C), 171.7 (12-C) ppm.

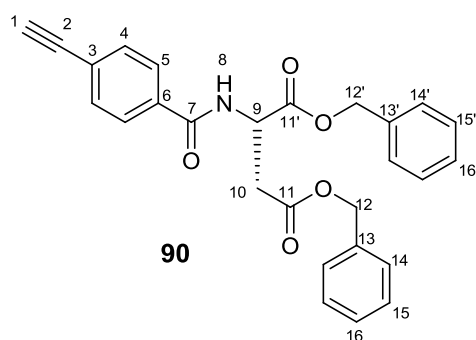
**Masse, APCI** (C<sub>28</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>3</sub>)  $m/z$  [M+H]<sup>+</sup>: gemessen: 434.269; berechnet: 434.269

**ORD** (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>):

$[\alpha]_{589}^{20} = -86.4$	$[\alpha]_{578}^{20} = -88.3$	$[\alpha]_{546}^{20} = -103.1$
$[\alpha]_{436}^{20} = -196.2$	$[\alpha]_{405}^{20} = -250.9$	$[\alpha]_{365}^{20} = -367.5$

#### 6.3.4.5 Darstellung von *p*-Acetylenbenzoyl-L-asparaginsäure-dibenzylester **90**

Gemäß der AAV 2 wird die Säure **53** vor der Verwendung aufgereinigt und das Aminosäuretosylat **115** durch basische Extraktion zum freien Amin umgesetzt. Die Kupplung wird aber mit Carbonyldiimidazol durchgeführt. Dazu werden in Anlehnung an die Literatur<sup>[9]</sup> 1.85 g (12.67 mmol, 1 Äq.) *p*-Acetylenbenzoesäure **53** in einem ausgeheizten Schlenkkolben vorgelegt, in 50 ml abs. THF und 75 ml abs. DCM gelöst und bei 0°C portionsweise mit 2.26 g (13.92 mmol, 1.1 Äq.) Carbonyldiimidazol versetzt. Die Lösung wird für 30 min. bei 0°C und für 2 h bei RT gerührt, anschließend erneut im Eisbad abgekühlt und mit 6.57 g (13.93 mmol, 1.1 Äq.) L-Asparaginsäure-dibenzylester-NH<sub>2</sub> versetzt. Die klare Reaktionslösung wird auf RT kommend für 16 h gerührt. Zum Beenden der Reaktion wird das Gemisch im Vakuum eingengt, in EE aufgenommen und einmal mit Wasser, zweimal mit einer gesättigten NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, einmal mit Wasser und schließlich mit Brine extrahiert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und nach dem Filtrieren am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird zweimal säulenchromatographisch (EE/Cyclohexan = 1:2) (DCM/MeOH = 200:1 -> 100:1) aufgereinigt. Auf diesem Wege werden 2.80 g (6.34 mmol, 50%) *p*-Acetylenbenzoyl-L-asparaginsäure-dibenzylester **90** als farblosen Feststoff erhalten. (AP-213), (AP-258)



$R_F = 0.50$  (EE/PE = 1:1).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 3.03+3.19 (zweimal dd, 10<sub>a</sub>/10<sub>b</sub>-H<sub>2</sub>), 3.23 (s, 1-H<sub>1</sub>), 5.01-5.11 + 5.19 (zweimal m, 12/12'-H<sub>4</sub>), 5.09 (m, 9-H<sub>1</sub>), 7.22 (d, 8-H<sub>1</sub>), 7.28-7.37 (m, 14/14'-16/16'-H<sub>10</sub>), 7.51 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.67 (d, 5-H<sub>2</sub>) ppm.

<sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.4 Hz.

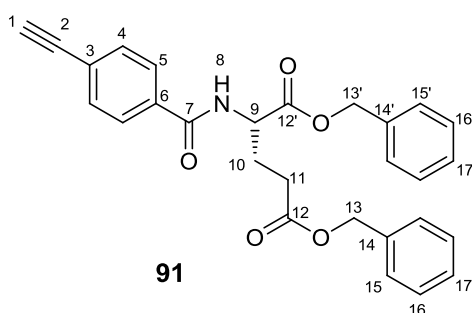
<sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 36.4 (10-C), 49.2 (9-C), 66.9 (12-C), 67.7 (12'-C), 79.8 (1-C), 82.8 (2-C), 125.7 (6-C), 127.1 (5-C), 128.3-128.7 (14/14'-16/16'-C), 132.3 (4-C), 133.6 (3-C), 135.1 (13'-C), 135.3 (13-C), 166.1 (7-C), 170.5 (11-C), 170.7 (11'-C) ppm.

**Masse, APCI** ( $C_{27}H_{23}NO_5$ )  $m/z$   $[M+H]^+$ : gemessen: 442.166; berechnet: 442.165

**ORD** ( $c = 1.0$ ,  $CHCl_3$ ):  $[\alpha]_{589}^{20} = +14.9$   $[\alpha]_{578}^{20} = +15.3$   $[\alpha]_{546}^{20} = +16.97$   
 $[\alpha]_{436}^{20} = +24.3$   $[\alpha]_{365}^{20} = +25.3$

#### 6.3.4.6 Darstellung von *p*-Acetylenbenzoyl-L-glutaminsäure-dibenzylester **91**

Der AAV 2 folgend werden 7.51 g (51.39 mmol) *p*-Acetylenbenzoesäure **53**, 0.95 g (7.71 mmol) DMAP und 20.19 g (61.67 mmol) L-Glutaminsäuredibenzylester-NH<sub>2</sub> (als Stammlösung in abs. DCM mit 0.6M) in 340 mL abs. DCM gelöst, auf 0°C gekühlt und mit 10.95 g (56.53 mmol) EDC versetzt. Nach der wässrigen Aufarbeitung, Kristallisation und säulenchromatographischer Aufreinigung werden 20.36 g (44.7 mmol, 87%) des Monomers *p*-Acetylenbenzoyl-L-glutaminsäure-dibenzylester **91** als farblosen Feststoff dargestellt. (AP-440)



$R_F = 0.58$  (EE/PE = 1:1).

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta = 2.18+2.34$  (zweimal m,  $10_a/10_b-H_2$ ),  
2.49 (m,  $11-H_2$ ), 3.22 (s,  $1-H_1$ ), 4.85 (m,  $9-H_1$ ), 5.08 (s,  $13-H_2$ ), 5.20 (d,  $13'-H_2$ ),  
7.14 (d,  $8-H_1$ ), 7.30-7.40 (m,  $15/15'-17/17'-H_{10}$ ), 7.53 (d,  $4-H_2$ ), 7.75 (d,  $5-H_2$ ) ppm.

$^3J_{4,5} = 8.3$  Hz.

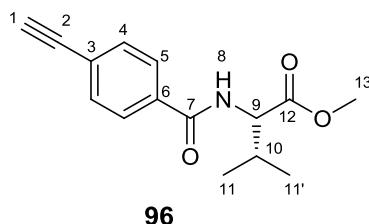
**$^{13}C$ -NMR** (126 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta = 27.1$  (10-C), 30.5 (11-C), 52.6 (9-C), 66.8 (13-C),  
67.6 ( $13'-C$ ), 79.8 (1-C), 82.9 (2-C), 125.8 (6-C), 127.2 (5-C), 128.3-128.7 ( $15/15'-17/17'-C$ ),  
132.4 (4-C), 133.6 (3-C), 135.3+135.7 ( $14/14'-C$ ), 166.4 (7-C), 171.8 (12-C), 173.1 ( $12'-C$ )  
ppm.

**Masse, APCI** ( $C_{28}H_{25}NO_5$ )  $m/z$   $[M+H]^+$ : gemessen: 456.18; berechnet: 456.18

**ORD** (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>):  $[\alpha]_{589}^{20} = -2.3$   $[\alpha]_{578}^{20} = -2.5$   $[\alpha]_{546}^{20} = -3.0$   
 $[\alpha]_{436}^{20} = -3.8$   $[\alpha]_{365}^{20} = -2.0$

#### 6.3.4.7 Darstellung von *p*-Acetylenbenzoyl-L-valin-methylester **96**

Der AAV 2 folgend werden 2.0 g (13.69 mmol, 1 Äq.) *p*-Acetylenbenzoesäure **53**, 253.3 mg (2.05 mmol) DMAP und 2.62 g (20.0 mmol) L-Valinmethylester-NH<sub>2</sub> **117** in 91 mL abs. DCM gelöst, auf 0°C gekühlt und mit 2.92 g (15.05 mmol) EDC versetzt. In Abwandlung der AAV2 wird das Reaktionsgemisch nach zwei Tagen im Vakuum eingeeengt, der Rückstand in EE aufgenommen, einmal mit Wasser, zweimal mit einer gesättigten NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, einmal mit einer gesättigten NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und einmal mit Brine extrahiert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und nach dem Filtrieren am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeeengt. Der orangene Rückstand wird säulenchromatographisch (EE/PE = 1:3) aufgereinigt. Auf diese Weise werden 3.10 g (11.97 mmol, 88%) *p*-Acetylen-benzoyl-L-valin-methylester **96** als farblosen Feststoff dargestellt. (AP-476)



**R<sub>F</sub>** = 0.33 (EE/PE = 1:3).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 0.98 (zweimal d, 11/11'-H<sub>6</sub>), 2.25 (m, 10-H<sub>1</sub>), 3.20 (s, 1-H<sub>1</sub>), 3.75 (s, 13-H<sub>3</sub>), 4.75 (dd, 9-H<sub>1</sub>), 6.67 (d, 8-H<sub>1</sub>), 7.53 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.74 (d, 5-H<sub>2</sub>) ppm.

$^3J_{4,5} = 8.4$  Hz,  $^3J_{8,9} = 8.5$  Hz.

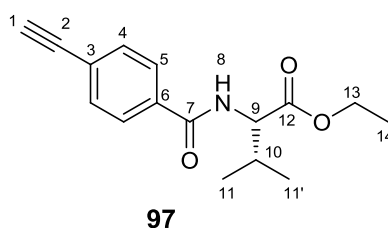
**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 18.1+19.1 (11/11'-C), 31.7 (10-C), 52.4 (13-C), 57.7 (9-C), 79.7 (1-C), 82.8 (2-C), 125.7 (6-C), 127.1 (5-C), 132.4 (4-C), 134.2 (3-C), 166.6 (7-C), 172.7 (12-C) ppm.

**EI-MS** m/z (%): 259 (60, [M]<sup>+</sup>), 244 (100, [M - Me]<sup>+</sup>).

**ORD** (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>):  $[\alpha]_{633}^{20} = +42.4$   $[\alpha]_{589}^{20} = +51.0$   $[\alpha]_{546}^{20} = +62.1$   
 $[\alpha]_{436}^{20} = +116.4$   $[\alpha]_{405}^{20} = +145.5$   $[\alpha]_{365}^{20} = +206.7$

#### 6.3.4.8 Darstellung von *p*-Acetylenbenzoyl-L-valin-ethylester **97**

Der AAV3 folgend werden 2.75 g (11.21 mmol) N-(*p*-Acetylenbenzoyl)-(L)-Valin **120**, 25.6 ml Ethanol (30 Äq.) und 0.12 ml konz. Schwefelsäure (0.2 Äq.) für einen Tag unter Rückfluss gerührt. Nach der wässrigen Aufarbeitung wird das Rohprodukt säulenchromatographisch (Polaritätsgradient: EE/PE = 1:9, 1:3) und durch Kristallisation (EE/PE) aufgereinigt. Dabei werden 1.65 g (6.04 mmol, 54%) des Monomers **97** als farblosen Feststoff dargestellt. (AP-475)



$R_F = 0.49$  (EE/PE = 1:3).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 0.99$  (zweimal d, 11/11'- $\text{H}_6$ ), 1.29 (t, 14- $\text{H}_3$ ), 2.27 (m, 10- $\text{H}_1$ ), 3.19 (s, 1- $\text{H}_1$ ), 4.22 (m, 13- $\text{H}_2$ ), 4.73 (dd, 9- $\text{H}_1$ ), 6.67 (d, 8- $\text{H}_1$ ), 7.53 (d, 4- $\text{H}_2$ ), 7.75 (d, 5- $\text{H}_2$ ) ppm.

$^3J_{4,5} = 8.3$  Hz,  $^3J_{8,9} = 8.6$  Hz.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 14.3$  (14-C), 18.1+19.1 (11/11'-C), 31.8 (10-C), 57.6 (9-C), 61.5 (13-C), 79.7 (1-C), 82.9 (2-C), 125.7 (6-C), 127.1 (5-C), 132.4 (4-C), 134.3 (3-C), 166.6 (7-C), 172.2 (12-C) ppm.

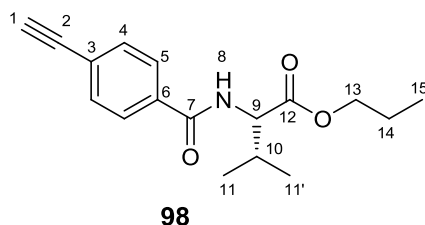
**EI-MS**  $m/z$  (%): 273 (75,  $[\text{M}]^+$ ), 258 (100,  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ ).

**ORD** ( $c = 1.04$ ,  $\text{CHCl}_3$ ):  $[\alpha]_{589}^{20} = +57.2$        $[\alpha]_{579}^{20} = +58.9$        $[\alpha]_{546}^{20} = +68.2$   
 $[\alpha]_{436}^{20} = +126.0$        $[\alpha]_{405}^{20} = +157.7$        $[\alpha]_{365}^{20} = +222.3$

#### 6.3.4.9 Darstellung von *p*-Acetylenbenzoyl-L-valin-propylester **98**

Der AAV3 folgend werden 2.07 g (8.44 mmol) N-(*p*-Acetylenbenzoyl)-(L)-Valin **120**, 20 ml Propanol (32 Äq.) und 0.1 ml konz. Schwefelsäure (0.2 Äq.) für 20 h unter Rückfluss gerührt. Nach der wässrigen Aufarbeitung wird das Rohprodukt säulenchromatographisch

(Polaritätsgradient: EE/PE = 1:19, 1:4) und durch Kristallisation (EE/PE) aufgereinigt. Das Monomer **98** wird als ein farbloser kristalliner Feststoff mit einer Ausbeute von 1.64 g (5.71 mmol, 68%) erhalten. (AP-474)



$R_F = 0.40$  (EE/PE = 1:4).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 0.96$  (t, 15- $\text{H}_3$ ), 0.99 (zweimal d, 11/11'- $\text{H}_6$ ), 1.69 (m, 14- $\text{H}_2$ ), 2.27 (m, 10- $\text{H}_1$ ), 3.19 (s, 1- $\text{H}_1$ ), 4.13 (m, 13- $\text{H}_2$ ), 4.75 (dd, 9- $\text{H}_1$ ), 6.66 (d, 8- $\text{H}_1$ ), 7.54 (d, 4- $\text{H}_2$ ), 7.75 (d, 5- $\text{H}_2$ ) ppm.

$^3J_{4,5} = 8.3$  Hz,  $^3J_{8,9} = 8.6$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 10.5$  (15-C), 18.1+19.1 (11/11'-C), 22.1 (14-C), 31.8 (10-C), 57.7 (9-C), 67.2 (13-C), 79.7 (1-C), 82.9 (2-C), 125.7 (6-C), 127.1 (5-C), 132.4 (4-C), 134.3 (3-C), 166.5 (7-C), 172.3 (12-C) ppm.

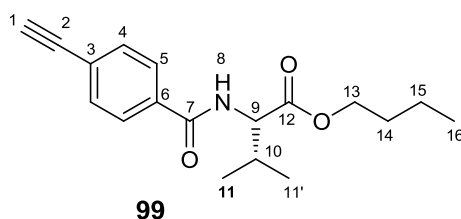
**EI-MS**  $m/z$  (%): 287 (80,  $[\text{M}]^+$ ), 272 (100,  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ ).

**ORD** ( $c = 1.0$ ,  $\text{CHCl}_3$ ):  $[\alpha]_{633}^{20} = +48.2$        $[\alpha]_{589}^{20} = +57.5$        $[\alpha]_{546}^{20} = +69.6$   
 $[\alpha]_{436}^{20} = +129.9$        $[\alpha]_{405}^{20} = +161.7$        $[\alpha]_{365}^{20} = +230.4$

#### 6.3.4.10 Darstellung von *p*-Acetylenbenzoyl-L-valin-butylester **99**

Der AAV3 folgend werden 7.21 g (29.4 mmol) N-(*p*-Acetylen-benzoyl)-(L)-Valin **120**, 67.3 ml Butanol (25 Äq.) und 0.65 ml konz. Schwefelsäure (0.4 Äq.) vereinigt und für zwei Tage unter Rückfluss gerührt. Nach der wässrigen Aufarbeitung wird das erhaltene Öl säulenchromatographisch (EE/PE = 1:9 aufgereinigt und auf diese Weise 4.60 g (15.27 mmol, 52%) von *p*-Acetylenbenzoyl-L-valin-butylester **99** als fast farblosen Feststoff erhalten. (AP-097)





$R_F = 0.31$  (EE/PE = 1:9).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 0.94$  (t, 16- $\text{H}_3$ ), 1.00 (zweimal d, 11/11'- $\text{H}_6$ ), 1.40 (m, 15- $\text{H}_2$ ), 1.65 (m, 14- $\text{H}_2$ ), 2.28 (m, 10- $\text{H}_1$ ), 3.20 (s, 1- $\text{H}_1$ ), 4.18 (m, 13- $\text{H}_2$ ), 4.76 (dd, 9- $\text{H}_1$ ), 6.64 (d, 8- $\text{H}_1$ ), 7.55 (d, 4- $\text{H}_2$ ), 7.76 (d, 5- $\text{H}_2$ ) ppm.

$^3J_{4,5} = 8.3$  Hz,  $^3J_{8,9} = 8.6$  Hz.

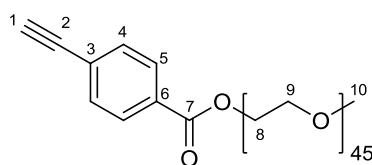
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 13.8$  (16-C), 18.1+19.1 (11/11'-C), 19.3 (15-C), 30.7 (14-C), 31.9 (10-C), 57.7 (9-C), 65.5 (13-C), 79.7 (1-C), 82.9 (2-C), 125.7 (6-C), 127.2 (5-C), 132.4 (4-C), 134.4 (3-C), 166.6 (7-C), 172.3 (12-C) ppm.

**EI-MS**  $m/z$  (%): 301 (100,  $[\text{M}]^+$ ), 286 (100,  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ )

**ORD** ( $c = 1.1$ ,  $\text{CHCl}_3$ ):  $[\alpha]_{589}^{20} = +52.9$

#### 6.3.4.11 Darstellung von *p*-Acetylenbenzoyl-MeO-PEG-2000 **92**

Der Literatur<sup>[183]</sup> folgend werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben unter Schutzgas 0.76 g (5.23 mmol, 1 Äq.) *p*-Acetylenbenzoesäure **53**, welche zuvor durch Lösen in Diethylether und Filtration aufgereinigt wurde (siehe AAV2), vorgelegt und mit 20 ml abs. DCM versetzt. Die Lösung wird auf  $-20^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit 63.9 mg (0.52 mmol, 0.1 Äq.) DMAP und 2.88 g (1.44 mmol, 0.28 Äq.) MeO-PEG-2000 **121** versetzt. Dabei wurde das PEG vorher durch azeotrope Destillation und anschließender Gefriertrocknung aus Benzol getrocknet. Zu der Reaktionslösung werden 0.93 g (4.81 mmol, 0.92 Äq.) EDC zugegeben und das Gemisch wird auf RT kommend für drei Tage gerührt. Anschließend wird mit etwas DCM verdünnt, zweimal mit einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, einmal mit Wasser und einmal mit Brine gewaschen (jeweils mit Rückextraktion der wässrigen Phasen), über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und nach dem Filtrieren am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird schließlich in 20 ml Benzol aufgenommen und gefriergetrocknet. Es werden 2.54 g (1.19 mmol, 83%, Lit.<sup>[183]</sup> 39%) des PEG-Monomers **92** als farblosen Feststoff erhalten. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.<sup>[183]</sup> (AP-425)



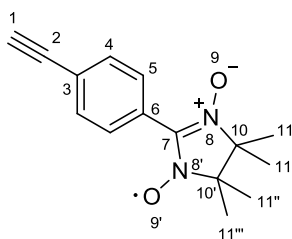
**92**

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 3.24 (s, 1- $\text{H}_1$ ), 3.37 (s, 10- $\text{H}_3$ ), 3.64 (bs, 8/9- $\text{H}_{190}$ ), 4.47 (dd, 8'- $\text{H}_2$ ), 7.54 (d, 4- $\text{H}_2$ ), 8.00 (d, 5- $\text{H}_2$ ) ppm.

$^3J_{4,5}$  = 8.3 Hz.

#### 6.3.4.12 Darstellung von 2-(*p*-phenylacetylen)-4,4',5,5'-tetramethyl-imidazol-1-oxyl-3-oxid **122**

Der Literaturvorschrift<sup>[181]</sup> folgend werden 0.88 g (3.37 mmol 1 Äq.) *N-N'*-Dihydroxy-(*p*-phenylacetylen)-tetramethyl-imidazolidin **129** in 15 ml Wasser und 15 ml DCM suspendiert und bei 10-15°C portionsweise mit 1.09 g (5.05 mmol, 1.50 Äq.)  $\text{NaIO}_4$  versetzt. Das entstandene blaue Gemisch wird bei dieser Temperatur für 1 h gerührt, anschließend in einen Scheidetrichter überführt und die wässrige Phase mehrmals mit DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über grobes, neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filtriert, mit DCM nachgewaschen und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Der erhaltene blaue Feststoff wird aus 18 ml Benzol und 60 ml *n*-Hexan umkristallisiert. Dabei werden 0.66 g (2.55 mmol, 76%, Lit<sup>[181]</sup>: 78%) von 2-(*p*-phenylacetylen)-4,4',5,5'-tetramethyl-imidazol-1-oxyl-3-oxid **122** als blaue Kristalle erhalten. (AP-210)



**122**

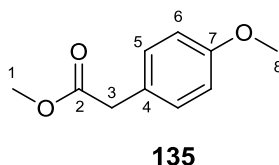
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K) liefert kein aussagekräftiges Spektrum.

## 6.4 Darstellung funktionalisierter TPV-Bromid-Initiatoren

### 6.4.1 TBS geschütztes TPV-Bromid 130

#### 6.4.1.1 Darstellung von *p*-Methoxyphenylelessigsäure-methylester 135

In Anlehnung an die Literatur<sup>[184]</sup> werden 50.95 g (0.31 mol, 1 Äq.) *p*-Methoxyphenylelessigsäure **136** in 350 mL Methanol gelöst, mit 10 mL konz. Schwefelsäure versetzt und über Nacht zum Rückfluss erhitzt. Nach vollständigem Reaktionsumsatz wird die Lösung am Rotationsverdampfer eingeeengt, der ölige Rückstand mit je 200 mL Wasser und Diethylether versetzt und die organische Phase abgetrennt. Letztere wird mit jeweils 150 mL NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, Wasser und Brine extrahiert und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Der Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeeengt. Auf diese Weise werden 51.42 g (0.29 mol, 93%) von *p*-Methoxyphenylelessigsäure-methylester **135** als ein fast farbloses Öl erhalten. (AP-AH-04)



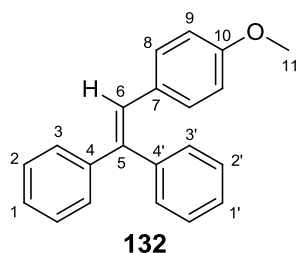
$R_F = 0.55$  (EE/PE = 1:4)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 3.57 (s, 3-H<sub>2</sub>), 3.68 (s, 1-H<sub>3</sub>), 3.79 (s, 8-H<sub>3</sub>), 6.87 (d, 6-H<sub>2</sub>), 7.20 (d, 6-H<sub>2</sub>) ppm.

<sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.6 Hz.

#### 6.4.1.2 Darstellung von 4-Methoxy-TPV 132

Der AAV 4 folgend wird eine GRIGNARD-Lösung aus 30.52 g (193.12 mmol, 2.9 Äq.) Brombenzol **134** in 120 mL abs. THF hergestellt und mit 12.05 g (66.59 mmol, 1 Äq.) *p*-Methoxyphenylelessigsäure-methylester **135**, gelöst in 40 mL abs. THF, für 24 h bei RT umgesetzt. Das Rohprodukt wird in 220 mL Toluol gelöst und mit 5.28 g (27.76 mmol, 0.4 Äq.) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat umgesetzt. Nach der Aufarbeitung und zweimaliger Kristallisation aus jeweils 200 mL Ethanol wird das Olefin **132** mit einer Ausbeute von 13.89 g (48.50 mmol, 73% über zwei Stufen) als ein fast farbloser Feststoff erhalten. (AP-MF-18)



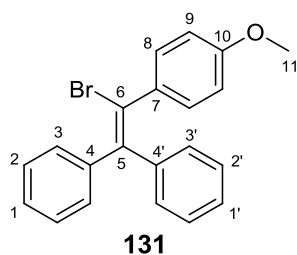
$R_F = 0.30$  (EE/PE = 1:9)

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 3.74$  (s, 11- $\text{H}_3$ ), 6.67 (d, 9- $\text{H}_2$ ), 6.92 (s, 6- $\text{H}_1$ ), 6.96 (d, 8- $\text{H}_2$ ), 7.20-7.40 (m, 1-3/1'-3'- $\text{H}_{10}$ ) ppm.

$^3J_{8,9} = 8.7$  Hz.

#### 6.4.1.3 Darstellung von 4-Methoxy-TPV-Br 131

Der AAV 5 folgend werden 6.21 g (21.70 mmol, 1 Äq.) des Olefins 4-Methoxy-TPV **132** in 110 ml abs. DCM gelöst, mit 5.06 g (31.37 mmol, 1.4 Äq. Brom versetzt und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach der Aufarbeitung und zweimaliger Kristallisation aus Ethanol wird das bromierte Olefin **131** mit einer Ausbeute von 4.37 g (11.96 mmol, 55%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten. (AP-AH-07)



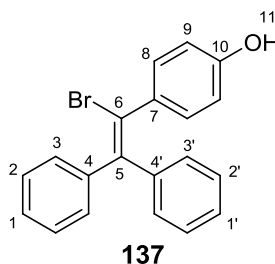
$R_F = 0.50$  (EE/PE = 1:4)

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 3.77$  (s, 11- $\text{H}_3$ ), 6.71 (d, 9- $\text{H}_2$ ), 6.97+7.08+7.29-7.42 (dreimal m, 1-3/1'-3'- $\text{H}_{10}$ ), 7.25 (d, 8- $\text{H}_2$ ) ppm.

$^3J_{8,9} = 8.9$  Hz.

#### 6.4.1.4 Darstellung von 4-Hydroxyl-TPV-Br 137

In Anlehnung an die Literaturvorschrift<sup>[185]</sup> werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben unter Schutzgas 8.75 g (23.95 mmol, 1 Äq.) 4-Methoxy-TPV-Br **131** vorgelegt, in 280 mL abs. DCM gelöst und bei -80°C langsam mit 28.8 mL (28.76 mmol, 1.2 Äq.) einer 1 M BBr<sub>3</sub>-Lösung in abs. DCM versetzt. Die entstandene rote Lösung wird für 1 h bei -80°C und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von 100 mL Wasser abgebrochen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und nach dem Filtrieren am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Nach zweimaliger säulenchromatographischer Aufreinigung werden 7.3 g (20.78 mmol, 87%) des 4-Hydroxyl-TPV-Br **137** in Form eines farblosen, wachsartigen Feststoffes erhalten. (AP-MF-29)



$R_F = 0.30$  (EE/PE = 1:4)

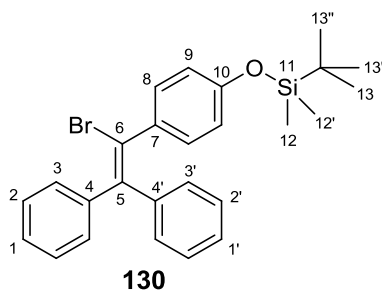
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta = 5.04$  (bs, 11-H<sub>1</sub>), 6.63 (d, 9-H<sub>2</sub>), 6.97+7.09+7.27-7.40 (dreimal m, 1-3/1'-3'-H<sub>10</sub>), 7.21 (d, 8-H<sub>2</sub>) ppm.

<sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 8.7 Hz.

#### 6.4.1.5 Darstellung von 4-TBS-O-TPV-Br 130

In Abwandlung der Literaturvorschrift<sup>[186]</sup> werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben 2.53 g (7.12 mmol, 1 Äq.) des phenolischen TPV-Br **137** vorgelegt, in 15 mL abs. DMF gelöst und mit 1.21 g (17.79 mmol, 2.5 Äq.) Imidazol und 1.32 g (8.54 1.2 Äq. *tert*-Butyldimethylsilylchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 3 h bei 90°C gerührt, anschließend durch Zugabe von 20 mL Wassern gequencht und zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird als

\_\_\_\_\_



**R<sub>F</sub> = 0.39 (EE/PE = 1:50)**

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 0.19 (s, 12-H<sub>6</sub>), 0.98 (s, 14-H<sub>9</sub>), 6.66 (d, 9-H<sub>2</sub>), 6.97 + 7.08 + 7.27 - 7.40 (dreimal m, 1-3/1'-3'-H<sub>10</sub>), 7.20 (d, 8-H<sub>2</sub>) ppm.

$$^3J_{8,9} = 8.6 \text{ Hz.}$$

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = -4.3 (12-C), 18.4 (13-C), 25.8 (14-C), 119.7 (9-C), 122.6, 126.9+127.6 (1/1'-C), 128.0+128.3+129.7+130.5 (2/3/2'/3'-C), 131.8 (8-C), 134.3, 141.5, 142.9, 144.2, 155.6 (10-C) ppm.

**HR-APCI** ( $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{BrOSi}$ ) m/z [M+H]<sup>+</sup>:      berechnet: 465.1244  
gemessen: 465.1243

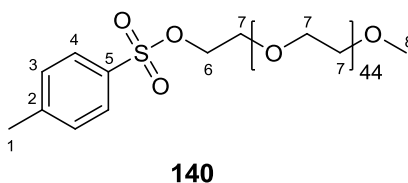
<b>EA</b>	(C <sub>26</sub> H <sub>29</sub> BrOSi):	berechnet:	C: 67.08	H: 6.28
		gefunden:	C: 67.05	H: 6.366

**Mp:** 74 – 75.5°C.

## 6.4.2 PEG funktionalisiertes TPV-Bromid

### 6.4.2.1 Darstellung von Tosyl-MeO-PEG-2000 **140**

In Anlehnung an die Vorschrift<sup>[162]</sup> werden 5.0 g (2.5 mmol, 1 Äq.) MeO-PEG-2000 **121** in 100 mL THF gelöst. Es wird eine NaOH-Lösung, bestehend aus 1.0 g (25 mmol, 10 Äq.) NaOH gelöst in 5 mL Wasser und eine Ts-Cl-Lösung, bestehend aus 0.72 g (3.75 mmol, 1.5 Äq.) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid **139** gelöst in 3.6 mL THF hergestellt. Zu der PEG Lösung wird nun das halbe Volumen der NaOH Lösung zugegeben, 10 min. bei RT und 20 min. bei 0°C gerührt. Dazu wird die Hälfte der Ts-Cl-Lösung innerhalb einer Stunde zugegeben und anschließend 1 h bei 0°C und 2 h bei RT gerührt. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch erneut auf 0°C abgekühlt, mit der restlichen NaOH Lösung versetzt, für 30 min. gerührt und schließlich innerhalb von 30 min. die verbleibende Ts-Cl-Lösung zugetropft. Das Gemisch wird auf RT kommend über Nacht gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wird am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt, der Rückstand in 200 mL DCM aufgenommen und mit 100 mL einer gesättigten NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird entfernt und die wässrige dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und nach dem Filtrieren zur Trockne eingengt. Das erhaltene klare Öl wird zur besseren Handhabung in 50 mL Benzol gelöst und lyophilisiert. Nach dieser Methode werden 5.0 g (2.32 mmol, 93%) des Tosylierten MeO-PEGs **140** als farblosen, pulvrigen Feststoff erhalten. Bis zur Verwendung wird die Substanz unter Schutzgas, gut verschlossen bei -20°C gelagert und zeitnah aufgebraucht. (AP-295)

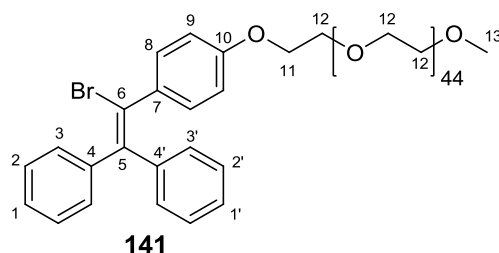


<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 2.45 (s, 1-H<sub>3</sub>), 3.38 (s, 8-H<sub>3</sub>), 3.64 (bm, 7-H<sub>180</sub>), 4.16 (m, 7-H<sub>2</sub>), 7.34 (d, 3-H<sub>2</sub>), 7.80 (d, 4-H<sub>2</sub>) ppm.

<sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 8.1 Hz.

#### 6.4.2.2 Darstellung von PEG-TPV-Br **141**

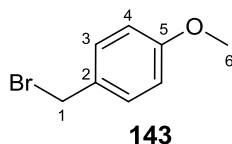
Der AAV 6 folgend werden 0.50 g (1.42 mmol, 1 Äq.) des phenolischen TPV-Br **137** und 1.97 g (14.24 mmol, 10 Äq.) trockenes K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 60 mL abs. Toluol suspendiert, mit 2.45 g (1.14 mmol, 0.8 Äq.) getrocknetem Tosyl-MeO-PEG-2000 **140** versetzt und unter Argon für 3 d zum Rückfluss erhitzt. Nach der Extraktion wird der Rückstand in 10 mL DCM aufgenommen und im zehnfachen Überschuss an kaltem Diethylether gefällt, filtriert und aus MTBE umkristallisiert. Es werden 2.43 g eines weißen Feststoffs erhalten, welches jedoch durch <sup>1</sup>H-NMR nicht eindeutig bestimmt werden kann. (AP-MF-42)



<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 3.34 (s, 13-H<sub>3</sub>), 3.60 (bm, 12-H<sub>190</sub>), 3.98 (m, 11-H<sub>0.8</sub>), 6.55-7.35 (m) ppm.

#### 6.4.2.3 Darstellung von *p*-Methoxybenzylbromid **143**

In leichter Abwandlung der Literatur<sup>[187]</sup> werden 11.71 g (84.76 mmol, 1 Äq.) 4-Methoxybenzylalkohol **142** in 22 mL Toluol gelöst, mit 28.7 mL (254.3 mmol, 3 Äq.) einer 48%igen HBr-Lösung versetzt und für 1.5 h kräftig gerührt. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt, mit einer gesättigten NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, Wasser und Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Es werden 15.65 g (77.82 mmol, 92%) des Bromids **143** als fast farbloses Öl erhalten und ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet. (AP-269)



R<sub>F</sub> = 0.57 (EE/PE = 1:3)

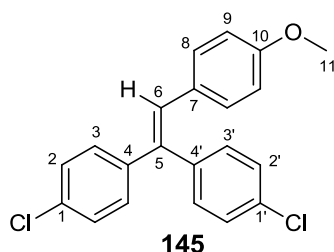
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 3.81 (s, 6-H<sub>3</sub>), 4.52 (s, 1-H<sub>2</sub>), 6.88 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.34 (d, 3-H<sub>2</sub>) ppm.



$$^3J_{3,4} = 8.7 \text{ Hz.}$$

#### 6.4.2.4 Darstellung von 4,4'-Dichlor-4''-Methoxy-TPV 145

Der AAV 4 folgend werden aus 10.21 g (50.78 mmol, 1.11 Äq.) *p*-Methoxybenzylbromid **143** in 140 mL abs. THF das entsprechende Benzyl-GRIGNARD Reagenz hergestellt und mit 11.59 g (45.70 mmol, 1 Äq.) 4,4'-Dichlorbenzophenon **144** umgesetzt. Das erhaltene Rohprodukt wird mit 30 ml konz. Ameisensäure versetzt und für 2 h unter Rückfluss gerührt. Nach der säulenchromatographischer Aufreinigung (EE/PE Gradient, 1:200 -> 1:19) werden 9.14 g eines Gemisches aus dem Produkt **145** und des Benzophenon Eduktes **144** erhalten. Die NMR spektroskopisch bestimmte Menge des Produktes beträgt 8.35 g (23.51 mmol). Unter Berücksichtigung des rückgewonnenen Eduktes beträgt die Ausbeute des Olefins **145** über zwei Stufen 78%. Das Gemisch wird als gelbliches Öl weiterverwendet. (AP-271)



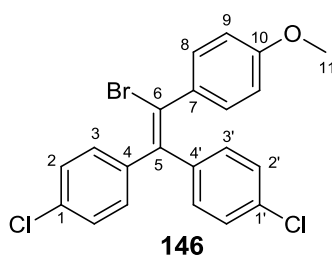
$$R_F = 0.35 \text{ (EE/PE = 1:9)}$$

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 3.80$  (s, 11- $\text{H}_3$ ), 6.74 (d, 9- $\text{H}_2$ ), 6.92 (s, 6- $\text{H}_1$ ), 7.00 (d, 8- $\text{H}_2$ ), 7.16+7.23+7.30+7.35 (viertel d, 2/2'/3/3'- $\text{H}_8$ ) ppm.

$$^3J_{8,9} = 8.8 \text{ Hz.}$$

#### 6.4.2.5 Darstellung von 4,4'-Dichlor-4''-Methoxy-TPV-Br 146

Der AAV 5 folgend werden 6.18 g (17.38 mmol, 1 Äq.) des reinen Methoxy-Olefins **145** in 120 mL abs. DCM gelöst und mit 3.09 g (19.12 mmol, 1.1 Äq.) Brom, gelöst in 30 mL abs. DCM unter Rückfluss über Nacht umgesetzt. Nach der wässrigen Aufarbeitung und Säulenchromatographie (EE/PE Gradient 1:50 -> 1:10) konnte das bromierte Olefin **146** mit einer Ausbeute von 5.42 g (12.49 mmol, 72%) als fast farbloses Öl dargestellt werden. (AP-TR-17)

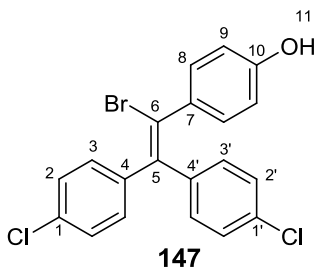


$R_F = 0.35$  (EE/PE = 1:9)

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 3.78$  (s, 11- $\text{H}_3$ ), 6.73 (d, 9- $\text{H}_2$ ), 6.86+7.06+7.22+7.27+7.35 (fünfmal d, 2/2'/3/3'/8- $\text{H}_{10}$ ) ppm.

#### 6.4.2.6 Darstellung von 4,4'-Dichlor-4''-Hydroxyl-TPV-Br 147

In Anlehnung an die Literaturvorschrift<sup>[185]</sup> werden 1.74 g (4.01 mmol, 1 Äq.) der Methoxy-TPV-Br **146** Verbindung vorgelegt, in 40 mL abs. DCM gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  langsam mit 4.58 mL (4.58 mmol, 1.14 Äq.) einer 1 M  $\text{BBr}_3$ -Lösung in abs. DCM versetzt. Die entstandene rote Lösung wird für 1 h bei  $-80^\circ\text{C}$  und über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von 50 mL Wasser abgebrochen, die organische Phase abgetrennt und mit einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, Wasser und Brine gewaschen. Weiterhin wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und nach dem Filtrieren am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch aufgereinigt und das erhaltene Öl aus Benzol lyophilisiert. Auf diese Weise werden 1.60 g (3.82 mmol, 95%) der Verbindung 4,4'-Dichlor-4''-Hydroxyl-TPV-Br **147** als leicht beigen Feststoff erhalten. (AP-TR-18), (AP-278)



$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 4.98$  (bs, 11- $\text{H}_1$ ), 6.66 (d, 9- $\text{H}_2$ ), 6.87+7.07+7.28+7.36 (fünfmal d, 2/2'/3/3'- $\text{H}_8$ ), 7.19 (d, 8- $\text{H}_2$ ) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 115.3 (9-C), 123.5, 128.4+128.7+131.2+131.8 (2/3/2'/3'-C), 132.0 (8-C), 133.1, 133.3, 133.7, 139.5, 140.5, 142.0, 155.5 (10-C) ppm.

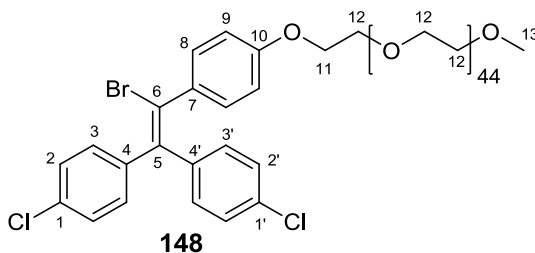
**EI-MS** m/z (%): 420 (44, [M]<sup>+</sup>), 339 (100, [M -Br]<sup>+</sup>), 304 (40, [M -Cl -Br]<sup>+</sup>).

**HR-APCI** ( $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{BrCl}_2\text{O}$ ) m/z [M]<sup>+</sup>:                berechnet: 417.9521  
gemessen: 417.9520

<b>EA</b>	(C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> BrCl <sub>2</sub> O):	berechnet:	C: 57.18	H: 3.12
		gefunden:	C: 57.76	H: 3.267

**Mp:** 153.5 – 155.5°C.

#### 6.4.2.7 Darstellung von PEG-Dichlor-TPV-Br 148



### Carbonat als Base (**148-a**):

Der AAV 6 folgend werden 336.5 mg (0.80 mmol, 1 Äq.) des phenolischen TPV-Br **147** und 1.11 g (8.01 mmol, 10 Äq.) trockenes K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 30 mL abs. Toluol suspendiert, mit 1.38 g (0.64 mmol, 0.8 Äq.) getrocknetem Tosyl-MeO-PEG-2000 **140** versetzt und unter Argon für 11 d unter Rückfluss gerührt. Nach der Aufarbeitung wird das erhaltene Öl in Benzol aufgenommen und lyophilisiert. Es werden 1.49 g (97% Ausbeute bezogen auf die Masse) eines weißen Feststoffs erhalten. Es ist jedoch keine eindeutige Bestimmung des Produktes durch <sup>1</sup>H-NMR möglich. (AP-372)

Natriumhydrid als Base (148-b):

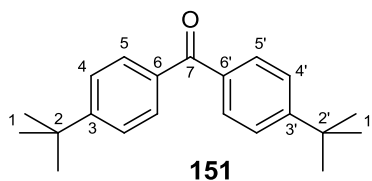
Der AAV 6 folgend werden 300.0 mg (0.71 mmol, 1 Äq.) des phenolischen TPV-Br **147** und 18.85 mg (0.79 mmol, 1.1 Äq.) trockenes NaH in 26 mL abs. THF suspendiert und bei RT für

40 min. gerührt. Zu der entstandenen gelben Suspension werden unter Argon Gegenstrom 1.38 g (0.64 mmol, 0.9 Äq.) getrocknetem Tosyl-MeO-PEG-2000 **140** zugegeben und das Reaktionsgemisch unter Argon für 10 d bei RT gerührt. Nach der Aufarbeitung wird das erhaltene Öl in Benzol aufgenommen und lyophilisiert. Es werden 1.51 g (98% Ausbeute bezogen auf die Masse) eines weißen Feststoffs erhalten. Auch hier ist keine eindeutige Bestimmung des Produktes durch  $^1\text{H-NMR}$  möglich. (AP-373)

### 6.4.3 TPV-Bromid zur Polymer-Größenbestimmung

#### 6.4.3.1 Darstellung von 4,4'-bis-*t*Bu-Benzophenon **151**

In Anlehnung an die Literatur<sup>[165]</sup> werden 30.34 g (168.51 mmol, 1 Äq.) *t*Bu-Benzoesäure **149** mit 24.4 mL (337.02 mmol, 2 Äq.) Thionylchlorid versetzt und für 24 h unter Rückfluss gerührt. Die grüne Reaktionslösung wird zuerst unter vermindertem Druck und anschließend im Hochvakuum destilliert. Die erhaltene farblose Flüssigkeit (*t*Bu-Benzoesäurechlorid) wird quantitativ mit 54.23 g (404.03 mmol, 2.4 Äq.) *t*Bu-Benzol **150** vermischt, auf 0°C abgekühlt und es werden portionsweise 44.91 g (336.39 mmol, 2 Äq.) Aluminiumchlorid zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird zunächst für 15 min. bei RT und im Anschluss unter Rückfluss für 3 h gerührt. Das braune Reaktionsgemisch wird auf 1 L Eiswasser gekippt, mit 200 mL konz. HCl angesäuert und es werden 800 mL DCM zugegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige zweimal mit je 250 mL gewaschen und die vereinigten organischen Phasen werden mit einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung, Wasser und Brine extrahiert, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und nach dem Filtrieren am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Es wird ein bräunliches Rohprodukt erhalten, welcher durch dreifache Kristallisation aus Ethanol aufgereinigt wird. Auf diese Weise werden 28.26 g (96.0 mmol, 57%, Lit.<sup>[165]</sup> 62%) des bis-*t*Bu-Benzophenons **151** als fast farblose, kristalline Plättchen erhalten. Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.<sup>[165]</sup> (AP-KS-02)



$R_F = 0.33$  (EE/PE = 1:50).

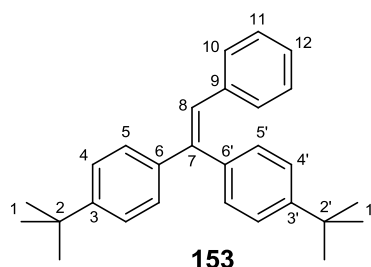
**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 1.37 (s, 1-1'-H<sub>18</sub>), 7.49 (d, 4/4'-H<sub>4</sub>), 7.77 (d, 5/5'-H<sub>4</sub>) ppm.

<sup>3</sup>J<sub>4/5</sub> = 8.6 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 31.3 (1/1'-C), 35.2 (2/2'-C), 125.3 (4/4'-C), 130.2 (5/5'-C), 135.3 (6/6'-C), 156.0 (3/3'-C), 196.3 (7-C) ppm.

#### 6.4.3.2 Darstellung von 4,4'-bis-*t*Bu-TPV 153

Der AAV 4 folgend wird aus 2.13 g (12.19 mmol, 1 Äq.) Benzylbromid **152** in 30 ml abs. THF eine Benzyl-GRIGNARD Lösung hergestellt, welche nach dem Überkanülieren zu 2.87 g (9.75 mmol, 0.8 Äq.) 4,4'-bis-*t*Bu-Benzophenon **151**, gelöst in 60 ml abs. THF, zugetropft wird. Nach der ersten Aufarbeitung wird der gewonnene Alkohol in 40 ml konz. Ameisensäure suspendiert und für 1 h unter Rückfluss gerührt. Nach der zweiten Aufarbeitung wird das Rohprodukt säulenchromatographisch (EE/PE = 1:39) aufgereinigt, sodass 3.07 g (8.33 mmol, 85% (über zwei Stufen)) des Olefins 4,4'-bis-*t*Bu-TPV **153** als gelbliches Öl erhalten werden. (AP-134) (AP-140)



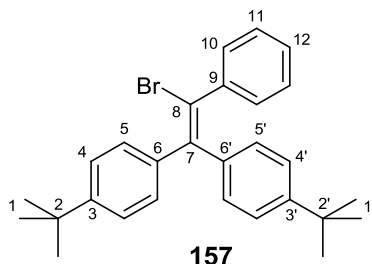
R<sub>F</sub> = 0.83 (EE/PE = 1:39).

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 1.31+1.33 (zweimal s, 1/1'-H<sub>18</sub>), 6.92 (s, 8-H<sub>1</sub>), 6.89-7.03 (m, H<sub>2</sub>), 7.06-7.14 (m, H<sub>5</sub>), 7.24-7.35 (m, H<sub>6</sub>) ppm.

#### 6.4.3.3 Darstellung von 4,4'-bis-*t*Bu-TPV-Br 157

Der AAV 5 folgend werden 2.24 g (6.06 mmol, 1 Äq.) des Olefins **153** in 40 mL abs. Chloroform gelöst und mit 1.07 g (6.67 mmol, 1.1 Äq.) Brom, gelöst in 10 mL abs. Chloroform, umgesetzt. Nach der Extraktion wird das Rohprodukt aus 120 ml Ethanol

umkristallisiert, sodass 2.23 g (4.99 mmol, 82%) des reinen Produktes 4,4'-bis-*t*Bu-TPV-Br **157** als kristallinen, farblosen Feststoff erhalten werden. (AP-143)



$R_F = 0.55$  (EE/PE = 1:50).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 1.21+1.35$  (zweimal s,  $1/1'$ - $\text{H}_{18}$ ), 6.87 (d,  $\text{H}_2$ ), 7.06 (d,  $\text{H}_2$ ), 7.16 (m,  $\text{H}_3$ ), 7.31 (m,  $\text{H}_4$ ), 7.38 (d,  $\text{H}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 31.4+31.5$  ( $1/1'$ -C), 34.6+34.8 ( $2/2'$ -C), 121.4, 124.8, 125.1, 127.8, 128.0, 129.3, 130.1, 130.5, 138.3, 141.1, 141.7, 143.6, 150.0, 150.4 ppm.

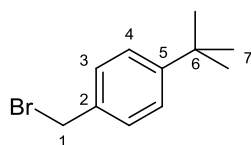
<b>EA</b>	(C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> Br):	berechnet:	C: 75.16	H: 6.98
		gefunden:	C: 75.12	H: 6.91

**Mp:** 175.5 – 178°C.

**EI-MS**  $m/z$  (%): 448 (92,  $[\text{M}]^+$ ), 433 (40,  $[\text{M} - \text{Me}]^+$ ), 367 (100,  $[\text{M} - \text{Br}]^+$ ).

#### 6.4.3.4 Darstellung von 4-*t*Bu-Benzylbromid **155**

In Anlehnung an die Vorschrift des Patent<sup>[188]</sup> werden 25.0 g (186.26 mmol, 1 Äq.) *t*Bu-Benzol **150**, 6.15 g (204.89 mmol, 1.1 Äq.) Paraformaldehyd **154** und 50 mL konz. Essigsäure vermischt. Dazu werden innerhalb 30 min. 54.8 mL (232.52 mmol, 1.2 Äq.) einer 33% (w/w) HBr-Lösung zugetropft und für 48 h bei 120°C gerührt. Das zweiphasige Reaktionsgemisch wird mit 100 mL Wasser und 100 mL DCM versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Lösung zweimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und Brine gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und nach dem Filtrieren am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Das gelbliche Öl wird durch eine Vakuumdestillation (HV) aufgereinigt, sodass das Produkt **155** als eine farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 17.5 g (77.05 mmol, 41%, Lit: <sup>[188]</sup> 86%) erhalten werden kann. (AP-304)



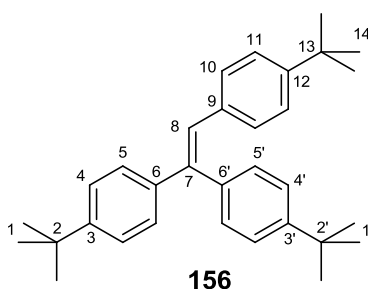
**155**

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 1.35 (s, 7- $\text{H}_9$ ), 4.52 (s, 1- $\text{H}_2$ ), 7.38 (zweimal d, 3/4- $\text{H}_4$ ) ppm.

$^3J_{3/4} = 8.7$  Hz.

#### 6.4.3.5 Darstellung von 4,4',4''-tri-*t*Bu-TPV **156**

Der AAV 4 folgend werden 16.67 g (73.40 mmol, 1.21 Äq.) 4-*t*Bu-Benzylbromid **155** in 170 mL abs. Diethylether zum entsprechenden Benzyl-GRIGNARD umgesetzt und zu 17.86 g (60.70 mmol, 1 Äq.) 4,4'-bis-*t*Bu-Benzophenon **151**, gelöst in 120 mL abs. THF, zugegeben. Nach der Aufreinigung wird der entstandene Alkohol mit 55 mL konz Ameisensäure versetzt und für 12 h bei 100°C gerührt. Nach der Extraktion wird das Rohprodukt säulenchromatographisch (EE/PE = 1:500) und durch Kristallisation aus Ethanol aufgereinigt. Auf diese Weise werden 15.55 g (36.61 mmol, 60% (über zwei Stufen) des Olefins **156** als farblose Kristalle erhalten. (AP-KS-04), (AP-KS-05)



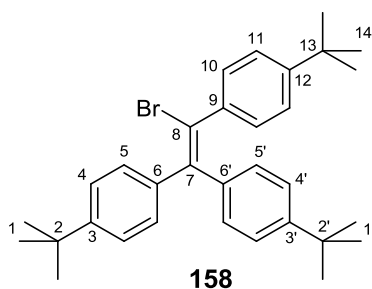
**156**

$R_F = 0.58$  (EE/PE = 1:50).

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 1.26+1.32+1.37 (dreimal s, 1/1'/14- $\text{H}_{27}$ ), 6.92 (s, 8- $\text{H}_1$ ), 6.96 (d,  $\text{H}_2$ ), 7.12-7.19 (zweimal d,  $\text{H}_4$ ), 7.26 (d,  $\text{H}_2$ ) 7.30-7.40 (zweimal d,  $\text{H}_4$ ) ppm.

#### 6.4.3.6 Darstellung von 4,4',4''-tri-*t*Bu-TPV-Br **158**

In leichter Abwandlung der AAV 5 werden 6.54 g (15.39 mmol, 1 Äq.) des dreifach *t*Bu-funktionalisierten TPV Olefins **156** in 130 mL abs. DCM gelöst, mit 10.87 g (78.65 mmol, 5.1 Äq.) getrocknetem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt und langsam 24.27 mL (16.16 mmol, 1.05 Äq.) einer Bromlösung in DCM, bestehend aus 5.69 g Brom und 53.5 mL abs. DCM, zugetropft. Nach 2 h Rühren unter Rückfluss wird die Reaktion abgebrochen, aufgearbeitet und aus 500 mL Ethanol umkristallisiert. Auf diese Weise werden 7.05 g (14.01 mmol, 91%) des bromierten Olefins **158** als farblose, kristalline Plättchen dargestellt. (AP-KS-12)



**R<sub>F</sub>** = 0.53 (EE/PE = 1:50).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 1.23+1.29+1.37 (dreimal s, 1/1'/14-H<sub>27</sub>), 6.88 (d, H<sub>2</sub>), 7.08 (d, H<sub>2</sub>), 7.19 (d, H<sub>2</sub>), 7.24 (d, H<sub>2</sub>), 7.23 (d, H<sub>2</sub>), 7.39 (d, H<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 31.4+31.5 (1/1'/14-C), 34.6+34.7+34.8 (2/2'/13-C), 121.7, 124.7+124.8+125.0+129.3+130.1 (4/5/4'/5'/10/11-C), 138.5, 138.6, 141.1, 143.2, 143.6, 149.8+150.3+150.9 (3/3'/12-C) ppm.

**Mp:** 209 – 210.5°C.

<b>EA</b> (C <sub>32</sub> H <sub>39</sub> Br):	berechnet:	C: 76.33	H: 7.81
	gefunden:	C: 76.34	H: 7.890

**Masse, APCI** (C<sub>32</sub>H<sub>39</sub>Br) m/z [M+H]<sup>+</sup>: gemessen: 505.23; berechnet: 505.23



## 6.5 Polymerisationen

### 6.5.1 Rh/Et<sub>3</sub>N-initiierte Polymerisationen

Alle Arbeitsschritte werden unter extra trockenem und O<sub>2</sub> freiem Argon-Schutzgas (siehe Abschnitt 6.1) durchgeführt. In Anlehnung an die Literaturvorschrift<sup>[6]</sup> wird in einem mehrfach ausgeheizten Schlenkfinger das Monomer (1 Äq.) vorgelegt und mehrfach evakuiert. Anschließend wird das Monomer in THF:Et<sub>3</sub>N (3:1 V/V), beides absolutiert und entgast) und einer Gesamtkonzentration von 0.7 M gelöst und die Lösung bei 30°C temperiert. Der Katalysator [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> **23** wird in einem mehrfach ausgeheizten Schlenkkolben unter Argon-Atmosphäre ohne Gegenstrom vorgelegt, mehrfach evakuiert und mit absolutierten und entgasten THF versetzt (6.9 mM). Von dieser Stammlösung werden nun mittels einer Spritze 0.001 Äq. des Katalysators (Rh-Dimer!) mit einem kräftigen Stoß zur Monomer-Lösung zugegeben und für 3 Stunden bei 30°C gerührt. Das entstandene rote Gel wird anschließend in ~100 ml THF aufgenommen, in einen Tropftrichter mit Druckausgleich überführt und unter Schwenken innerhalb ca. 2 Stunden in 300 ml Methanol zugetropft. Die gelbe Suspension wird für ca. 1 Stunde bei 4000 rpm zentrifugiert und das entstandene Pellet in 100 ml THF aufgenommen. Es wird erneut unter gleichen Bedingungen in 300 ml Methanol gefällt, zentrifugiert und das trockene Pellet in 200 ml Benzol gelöst. Die Lösung wird in flüssigem Stickstoff eingefroren und anschließend lyophilisiert. Dabei entsteht ein gelber, schwammartiger Feststoff. Die durchgeführten Polymerisationsversuche der jeweiligen Monomere sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Tabelle 6.1: Reaktionsansätze der Rh/Et<sub>3</sub>N initiierten Polymerisationsversuche. Wenn nicht anders vermerkt wurde bei den Versuchen ein effektives Initiator : Monomer-Verhältnis von 1:500 verwendet.

k-poly-	Monomer		THF <sup>[a]</sup>	Et <sub>3</sub> N <sup>[a]</sup>	Kat-Lsg. <sup>[b]</sup>	Ausbeute	AP <sup>[c]</sup>
	m [g]	n [mmol]	V [mL]	V [mL]	V [mL]	[%]	
<b>96</b>	1.01	3.88	4.2	1.4	0.56	87	98
<b>99</b>	2.00	6.65	7.1	2.4	0.96	96	115
<b>90</b> <sup>[170]</sup>	1.64	3.72	5.3 <sup>[d]</sup>	1.3	0.54	92	378
<b>122-a</b>	0.42	1.65	1.8	0.6	2.39 <sup>[e]</sup>	75	205
<b>129</b>	0.50	1.92	2.1	0.7	0.28	96	194

[a] Verwendete Lösung zum Lösen des Monomers mit einer Konzentration von 0.7 M und THF:Et<sub>3</sub>N mit 3:1 (V:V).

[b] Verwendetes Volumen der Stammlösung von [R(nbd)Cl]<sub>2</sub> in THF mit 6.9 mM. [c] Verwendete Abkürzung im Laborjournal. [d] Das Monomer wurde mit einer Konzentration von 0.56 M polymerisiert. [e] Hier wurde ein effektives Initiator : Monomer-Verhältnis von 1:50 verwendet.

---

Die Synthesen der Polymere k-poly-**88**<sup>[135]</sup> (AP-014-B), k-poly-**90**<sup>[135]</sup> (AP-038) und k-poly-**91**<sup>[135]</sup> (AP-037) sind in der Literatur<sup>[135]</sup> beschrieben. Die Synthesevorschriften für die Polymere k-poly-**88**<sup>[11]</sup>, k-poly-*ent*-**88**<sup>[11]</sup>, k-poly-**95**<sup>[10]</sup> und k-poly-*ent*-**95**<sup>[10]</sup> sind in der Literatur<sup>[10],[11]</sup> zu finden.

### 6.5.2 Rh-TPV-initiierte Polymerisationen von kleinen Reaktionsansätzen

In Abschnitt 4.13 wurde bereits über den präparativen Ablauf einer Rh-TPV initiierten Polymerisation berichtet, wobei praktische Tipps und Hinweise zu der Durchführung aufgezählt wurden. Hier sollen nun die einzelnen Schritte genauer vorgestellt werden, wobei die gezeigte Methode für Polymerisationsansätze bis zu 2 Gramm gilt.

Alle Arbeitsschritte werden unter extra trockenem und Sauerstoff freiem Argon-Schutzgas durchgeführt. Alle in den Reaktionen eingesetzten Lösungsmittel werden kurz vor der Verwendung absolutiert und entgast (siehe Abschnitt 6.1). Im Falle von einem Polymerisationsansatz werden zwei Schlenkkolben und ein Schlenkfinger mehrfach ausgeheizt.

Im ersten Schlenkkolben wird die TPV-Li Stammlösung hergestellt, indem 1 Äq. der entsprechenden TPV-Br Verbindung vorgelegt, mehrfach evakuiert und mit Diethylether auf 0.05 M versetzt wird. Zu dieser Lösung werden etwa 8 Äq. Lithiumdraht, welcher vorher in einem Schälchen unter abs. Diethylether zerkleinert wurde, zügig zugegeben und bei RT bis zur vollständigen Violett-Färbung der Lösung unter Schutzgas und verschlossenem Schlenkkolben gerührt (~30-45 min.). Dies bildet eine 0.05 M TPV-Li Stammlösung in Ether, welche im nächsten Schritt zum Rhodium-Katalysator zugegeben wird. Zur Überprüfung der Lithiierung wird ein Teil der Stammlösung mit Methanol (oder Methanol-d<sub>4</sub>) gequenchet, die Lösung bis zur Trocken eingeeengt und der Rückstand mit Wasser und EE versetzt. Die organische Phase wird mit Wasser und Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und nach dem Filtrieren am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand kann NMR-spektroskopisch untersucht werden (siehe hierzu Abschnitt 4.1.3, Abbildung 4.4).

Im zweiten Schlenkkolben wird der Katalysator [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> **23**, nicht im Argon Gegenstrom, genau eingewogen (Gegenwiegen des Wägepapers) und mehrfach evakuiert. Aus dem bestimmten Wert, in der Regel 10-15 mg, werden 3 Äq. PPh<sub>3</sub> (bezogen auf 1 Äq.

---

[Rh]!) zugegeben und mehrfach evakuiert. Dazu wird nun so viel Lösungsmittel (Diethylether, Toluol oder THF) zugegeben, dass die entstehende Rh-Stammlösung inklusive des Volumens der notwendigen TPV-Li Stammlösung, eine Konzentration zwischen 0.01M bis 0.002M (bezogen auf [Rh]!) beträgt. Bei kleinen Polymerisationsansätzen (bis 1 g Monomer) empfiehlt es sich eine verdünnte Kat-Lösung herzustellen, da zum einen der Fehler bei der Kat-Zugabe kleiner wird und zum anderen ist das größere Volumen der Kat-Lösung bei sehr kleinen Polymerisationsansätzen besser zu handhaben. Bei größeren Polymerisationsansätzen ist die konzentriertere Variante zu empfehlen, da die Kat-Lösung möglichst in einer Portion zum Monomer zugegeben werden sollte, was bei einem kleineren Volumen besser funktioniert. Die entstandene gelbe Lösung wird nun bei 30°C gerührt und bezogen auf [Rh]! mit 2 Äq. der gerade vollständig violett gewordenen TPV-Li Stammlösung versetzt. Die Kat-Stammlösung mit  $[Rh]:[PPh_3]:[TPV-Li] = [1]:[3]:[2]$  wird nun für 1 h bei 30°C gerührt und anschließend für die Monomer-Lösung verwendet.

Im Schlenkfinger wird nun das Monomer vorgelegt, mehrfach evakuiert und mit dem Lösungsmittel (Diethylether, Toluol oder THF) auf 0.7 M bis 0.2 M gelöst. Dabei sollte die Größe des Schlenkfingers und des verwendeten Magnetührstabes so gewählt werden, dass die Lösung sehr gut und unter Berücksichtigung der steigenden Viskosität während der Polymerisation vor allem vollständig homogen gerührt werden kann. Die Monomer-Lösung wird nun bei 30°C unter Schutzgas kräftig gerührt und möglichst instantan mit der notwendigen Menge der Rh-Stammlösung versetzt. Dabei verfärbt sich die Polymerisationslösung orange, wird mit der Zeit immer dunkler, etwas viskoser, wird aber dennoch gerührt.

Zum Abbruch der Reaktion wird konz. Essigsäure ( $V_{(AcOH)} = \sim 1/3 V_{(Reaktionsansatz)}$ ) zugegeben, für 10 min. gerührt und anschließend wird das Polymer durch Reintropfen der Polymerlösung in das ~10-fache Volumen an Methanol gefällt. Das abgeschiedene Polymer wird analog der Vorschrift im vorherigen Abschnitt durch Zentrifugation und erneute Fällung gereinigt und aus Benzol lyophilisiert.

Die hier verwendete Katalysatormenge wurde in der Regel für mehrere parallel laufende Polymerisationsversuche eingesetzt.

In Tabelle 6.2 sind die Reaktionsansätze der kleinen (bis 1 Gramm-Polymer) Rh-TPV-Polymerisationsreaktionen gezeigt.

Tabelle 6.2: Reaktionsansätze der Rh-TPV initiierten Polymerisationsversuche.

poly-	TPV-Verbindung	[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub> <sup>[a]</sup>		Rh-TPV-Lsg. <sup>[b]</sup>			Monomer				[Rh]:[M] <sup>[c]</sup>	Ausbeute [%]	AP <sup>[d]</sup>
		m [mg]	n [μmol]	LM	c [M]	V [mL]	m [g]	n [mmol]	LM	c [M]			
88-a	159 <sup>[e]</sup>	30.55	66.3	THF	0.002	65.20	0.503	1.30	THF	0.25	1:10	51	401, 402, 406
88-b	159 <sup>[e]</sup>	28.44	61.7	THF	0.002	6.48	0.500	1.30	THF	0.25	1:100	90	390, 391, 392
88-c	159 <sup>[e]</sup>	28.44	61.7	THF	0.002	1.30	0.500	1.30	THF	0.25	1:500	99	390, 391, 393
88-d	159 <sup>[e]</sup>	28.44	61.7	THF	0.002	0.65	0.500	1.30	THF	0.25	1:1000	99	390, 391, 395
88-e	159 <sup>[f]</sup>	4.09	8.9	THF	0.002	0.52	0.200	0.52	THF	0.25	1:500	93	MF-03, MF-04, MF-05
88-f	159 <sup>[f]</sup>	4.09	8.9	THF	0.002	0.52	0.400 <sup>[h]</sup>	1.04	THF	0.25	1:1000	84	MF-03, MF-04, MF-06
88-g	159 <sup>[f]</sup>	4.09	8.9	THF	0.002	0.52	0.600 <sup>[i]</sup>	1.56	THF	0.25	1:1500	83	MF-03, MF-04, MF-07
88-h	130 <sup>[f]</sup>	7.25	15.1	Toluol	0.002	2.63	0.203	0.53	Toluol	0.7	1:100	77	AH-10, AH-11, AH-12
88-j	130 <sup>[f]</sup>	7.25	15.1	Toluol	0.002	2.63	0.203	0.53	Toluol	0.7	1:100	79	AH-22, AH-23, AH-24
88-l	159 <sup>[e]</sup>	23.63	51.3	THF	0.002	1.30	0.500	1.30	THF	0.7	1:500	99	381, 382, 384
88-m	159 <sup>[f]</sup>	4.16	8.7	THF	0.002	2.59	0.200	0.52	THF	0.7	1:100	99	337, 338, 339
92	159 <sup>[e]</sup>	14.04	30.5	THF	0.01	0.70	0.300	0.14	THF	0.05	1:20	75	429, 430, 433
96	159 <sup>[e]</sup>	20.27	43.5	THF	0.01	0.33	0.860	3.32	THF	0.2	1:1000	99	485, 486, 487
97	159 <sup>[e]</sup>	20.27	43.5	THF	0.01	0.37	1.000	3.66	THF	0.2	1:1000	99	485, 486, 488
98	159 <sup>[e]</sup>	15.89	34.1	THF	0.01	0.35	1.000	3.48	THF	0.2	1:1000	99	477, 478, 480
21 <sup>[j]</sup>	157 <sup>[f]</sup>	11.53	25.0	Toluol	0.002	25.00	0.482	4.72	/ <sup>[k]</sup>	/	1:94	93	220, 221, 222
90-a <sup>[m]</sup>	157 <sup>[f]</sup>	9.31	20.0	Toluol	0.002	2.50	0.220	0.50	DCM	0.25	1:100	99	285, 286, 294
90-b	158 <sup>[e]</sup>	26.55	55.3	Et <sub>2</sub> O	0.01	0.91	0.200	0.45	THF	0.5	1:50	98	323, 324, 325
90-c	158 <sup>[e]</sup>	26.55	55.3	Et <sub>2</sub> O	0.01	0.18	0.400	0.91	THF	0.5	1:500	98	323, 324, 326
122-c <sup>[m]</sup>	157 <sup>[g]</sup>	5.45	11.7	Toluol	0.002	12.17	0.600	2.33	/ <sup>[k]</sup>	/	1:100	21	229, 230, 231

[a] Verwendete Menge des Katalysators [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> **23** zur Herstellung der Katalysator-Stammlösung. Die angegebene Stoffmenge bezieht sich dabei auf den dimeren Rh-Komplex. [b] Zur Polymerisation verwendete Rh-TPV-Stammlösung im angegebenen Lösungsmittel und mit der angegebenen Konzentration bezogen auf [Rh]. [c] Initiator [Rh] zu Monomer [M]-Verhältnis. [d] Zuordnung der Polymerisationsversuche zu den Experimenten im Laborjournal. Das Lithierungs-Experiment, die Bildung des Rh-TPV-Komplexes sowie die eigentliche Polymerisation wurden als drei einzelne Versuche durchgeführt. [e] Zur Lithierung wurde 1.00 mmol der jeweiligen TPV-Verbindung in 20 mL Et<sub>2</sub>O (auf 0.05M) gelöst, bei RT mit ~30 mg (~4.3 mmol) Lithium versetzt und bis zur vollständigen Violett-Färbung gerührt. [f] Zur Lithierung wurden 0.50 mmol der jeweiligen TPV-Verbindung in 10 mL Et<sub>2</sub>O (auf 0.05M) gelöst, bei RT mit ~15 mg (~2.1 mmol) Lithium versetzt und bis zur vollständigen Violett-Färbung gerührt. [g] Zur Lithierung wurden 0.10 mmol der TPV-Verbindung in 4 mL Et<sub>2</sub>O (auf 0.025M) gelöst, bei RT mit ~3 mg (~0.4 mmol) Lithium versetzt und bis zur vollständigen Violett-Färbung gerührt. [h] Das Monomer wurde in zwei Portionen á 0.2 g polymerisiert. [i] Das Monomer wurde in drei Portionen á 0.2 g polymerisiert. [k] Das Monomer wurde ungelöst zu der entsprechenden Rh-TPV-Lösung zugegeben. [l] Der Rh-Komplex wurde mit [Rh]:[PPh<sub>3</sub>]:TPV-Li mit 1:5:1 gebildet. [m] Der Rh-Komplex wurde mit [Rh]:[PPh<sub>3</sub>]:TPV-Li mit 1:4:1.25 gebildet.

Die relevanten Ergebnisse der GPC-Analysen und der chiroptischen Untersuchungen sind für das jeweilige Polymer im entsprechenden Kapitel des Ergebnisteils gezeigt.

In Tabelle 6.3 sind die ermittelten Drehwerte für die Polymere PPA-Val-Me poly-**96**, PPA-Val-Et poly-**97** und PPA-Val-Pr poly-**98** aufgeführt.

Tabelle 6.3: Spezifische Drehwerte der Polymere PPA-Val-Me poly-**96**, PPA-Val-Et poly-**97** und PPA-Val-Pr poly-**98** in Chloroform bei verschiedenen Wellenlängen.

poly-	c [g/100mL]	[α] <sup>20</sup>				
		[α] <sub>633</sub>	[α] <sub>589</sub>	[α] <sub>578</sub>	[α] <sub>546</sub>	[α] <sub>436</sub>
96	0.203	/	+752.6	+797.0	+987.1	/
97	0.216	/	+910.4	+973.3	+1206.4	/
98	0.200	+707.0	+898.9	/	/	/

### 6.5.3 Polymerisation mittels Rh-TPV in Scale-up-Reaktionsansätzen

Die Herstellung des Rh-TPV-Komplexes erfolgt auf die gleiche Weise wie es in Abschnitt 6.5.2 beschrieben wurde. Die genaue Zusammensetzung der einzelnen Reaktionsschritte ist in Tabelle 6.4 zu finden. In Abbildung 6.1 ist der präparative Aufbau einer Polymerisation in einem Reaktor gezeigt. Zunächst werden alle Glasgeräte und die Metallwelle über Nacht bei 100°C gelagert, anschließend zusammengebaut, dicht verschlossen, evakuiert und unter Argon auf RT abgekühlt. Anschließend wird das Monomer zugegeben, mehrfach evakuiert und mit abs. THF auf 0.2 M bis 0.1 M versetzt. Die klare Lösung wird bei 30°C für ~10 min. leicht gerührt und die Rührgeschwindigkeit auf Stufe 3 erhöht. Nun wird die Rh-TPV-Lösung in einer Portion zügig zugegeben, wobei darauf geachtet werden muss, dass die Zugabe direkt in die Lösung erfolgt und nicht an die Welle oder die Glaswand spritzt. Wie im Bild zu sehen ist verfärbt sich die Lösung sofort orange und wird mit der Zeit immer dunkler.



Abbildung 6.1: Aufbau des Reaktors bei einer 10 g Polymerisation und Farb- und Viskositätsveränderung der Polymerisationslösung im Verlauf der Reaktion.

Nach 3-stündigem Rühren auf Stufe 3 wird die Reaktion durch Zugabe von 40-60 ml konz. Essigsäure abgebrochen und die Reaktionslösung in einen 500er Tropftrichter mit breitem Ablauf überführt. Je nach Polymersorte wird die Polymerlösung auf 200 mL bis 300 mL mit THF verdünnt und durch langsames Reintropfen in 2.5 L bis 3 L Methanol gefällt (Abbildung 6.2 a). Dabei befindet sich das Methanol in einem 5 L Becherglas, welches auf einer großen Rüttelplatte fixiert und kräftig gerüttelt wird. Das Polymer wird fein suspendiert, setzt sich jedoch innerhalb kurzer Zeit wieder ab (Abbildung 6.2, b). Da man für eine Zentrifugation der Suspension unter völliger Auslastung der Zentrifuge mindestens vier



Durchläufe benötigen würde, um das Polymer zu isolieren, wurden alternative Methoden etabliert. Durch eine einfache Filtration der Suspension in einem Büchnertrichter kann das Polymer isoliert und zum erneuten Lösen in THF gelagert werden (Abbildung 6.2, c). Diese Methode geht besonders schnell und effektiv, bei zu viel fein verteiltem Polymer kann das Filterpapier jedoch verstopfen, was die Filtration verlangsamt. Eine andere Methode ist das Absaugen des klaren Überstandes mit Hilfe der in Abbildung 6.2, d) gezeigten Apparatur. Im Vergleich zum Dekantieren kann hier sehr viel mehr Volumen kontrolliert entfernt werden, sodass die verbleibende Suspension anschließend mit einem Zentrifugations-Durchlauf getrennt werden kann. Im Vergleich zum Filtrieren ist diese Methode zwar etwas aufwändiger, in Hinblick auf Ausbeute und Sauberkeit der Durchführung jedoch zu empfehlen.

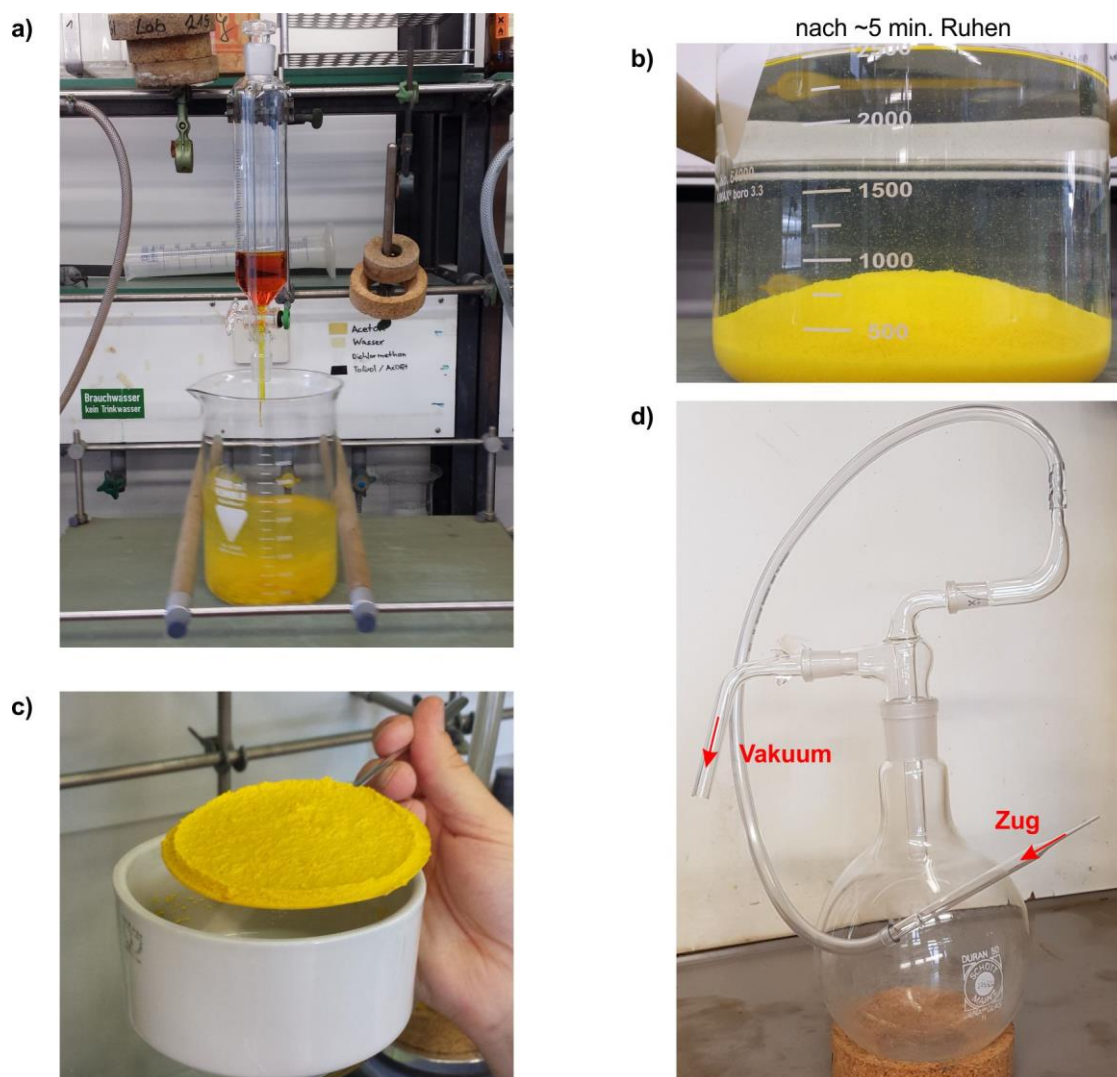


Abbildung 6.2: a) Aufbau der Fällungsapparatur und gebildete Suspension nach vollständiger Fällung. c) Filtration der Suspension. d) Absaugung des Überstandes mittels der hier gezeigten Apparatur.

In der nachfolgenden Tabelle sind die verwendeten Reagenzien und die Ansatzgrößen aller Scale-up-Polymerisationen zu finden.

Tabelle 6.4: Scale-up Reaktionsansätze der Rh-TPV initiierten Polymerisationsversuche. Die Versuche poly-**88**-p und poly-**88**-q wurden in einem Kolben durchgeführt. Die Polymerisation der restlichen Versuche fand in einem Reaktor statt.

poly-	TPV-Li	[Rh(nbd)Cl] <sub>2</sub> <sup>[a]</sup>		Rh-TPV-Lsg. <sup>[b]</sup>		Monomer			[Rh]:[M] <sup>[c]</sup>	Ausbeute [%]	AP <sup>[d]</sup>
		m [mg]	n [μmol]	c [M]	V [mL]	m [g]	n [mmol]	c [M]			
<b>88</b> -p <sup>[g]</sup>	[e]	23.63	51.3	0.002	25.94	10.00 <sup>[g]</sup>	25.94	0.70	1:500	97	381, 382, 385
<b>88</b> -q <sup>[g]</sup>	[e]	28.44	61.7	0.002	25.94	10.00 <sup>[g]</sup>	25.94	0.25	1:500	89	390, 391, 394
<b>88</b> -r	[e]	24.31	52.7	0.01	5.20	10.02	26.00	0.2	1:500	95	411, 412, 413
<b>88</b> -s	[e]	20.71	44.9	0.01	5.19	10.01	25.95	0.2	1:500	87	416, 417, 418
<b>88</b> -t	[e]	21.36	46.3	0.01	3.50	10.12	26.25	0.2	1:750	97	420, 421, 422
<b>88</b> -u	[e]	14.04	30.5	0.01	2.60	10.02	26.00	0.2	1:1000	95	429, 430, 431
<i>ent</i> - <b>88</b>	[e]	20.27	43.5	0.01	1.44	5.56	14.41	0.2	1:1000	91	485, 486, 489
<b>90</b> -d	[f]	10.63	23.1	0.01	2.37	5.23	11.85	0.2	1:500	98	435
<b>91</b> -a	[e]	14.59	31.6	0.01	2.20	10.00	21.95	0.2	1:1000	93	441
<b>91</b> -b	[e]	8.55	18.5	0.01	1.10	5.00	10.98	0.1	1:1000	91	442
<b>95</b> -a	[e]	11.64	25.0	0.01	1.15	5.00	11.53	0.2	1:1000	95	469
<b>95</b> -b	[e]	15.89	34.1	0.01	1.15	5.00	11.53	0.13	1:1000	95	477, 478, 479
<i>ent</i> - <b>95</b>	[e]	20.70	44.5	0.01	2.31	10.00	23.06	0.2	1:1000	98	481, 482, 484

[a] Verwendete Menge des Katalysators [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> **23** zur Herstellung der Katalysator-Stammlösung. Die angegebene Stoffmenge bezieht sich dabei auf den dimeren Rh-Komplex. [b] Zur Polymerisation verwendete Rh-TPV-Stammlösung in THF mit der angegebenen Konzentration bezogen auf [Rh]. [c] Initiator [Rh] zu Monomer [M] Verhältnis. [d] Zuordnung der Polymerisationsversuche zu den Experimenten im Laborjournal. Das Lithierungs-Experiment, die Bildung des Rh-TPV-Komplexes sowie die eigentliche Polymerisation wurden als drei einzelne Versuche durchgeführt und sind entweder unter drei separaten Versuchsnummern oder unter einer Versuchsnummer zu finden. [e] Zur Lithierung wurden 342,08 mg (1.00 mmol) Triphenylvinylbromid **159** in 20 mL Et<sub>2</sub>O (auf 0.05M) gelöst, bei RT mit ~30 mg (~4.3 mmol) Lithium versetzt und bis zur vollständigen Violett-Färbung gerührt. [f] Hier wurde genau die halbe Menge aller Reagenzien im Vergleich zu [e] verwendet. [g] Die Polymerisation fand hier in einem Kolben statt.

Die Ergebnisse der GPC-Analysen sind für das jeweilige Polymer im Kapitel 4.5 gezeigt. In Tabelle 6.5 sind die ermittelten Drehwerte für die oben gezeigten Polymere aufgeführt.

Tabelle 6.5: Spezifische Drehwerte der Scale-up Polymere in Chloroform bei verschiedenen Wellenlängen.

poly-	c [g/100mL]	[α] <sub>633</sub> <sup>20</sup>	[α] <sub>589</sub> <sup>20</sup>	[α] <sub>578</sub> <sup>20</sup>	[α] <sub>546</sub> <sup>20</sup>	[α] <sub>436</sub> <sup>20</sup>
<b>88</b> -p	0.22	/	+671.7	+708.9	+880.7	/
<b>88</b> -q	0.22	/	+671.9	+711.9	+882.4	/
<b>88</b> -r	0.22	/	+664.9	+708.7	+873.2	/
<b>88</b> -s	0.20	/	+663.1	+701.5	+870.1	/
<b>88</b> -t	0.23	/	+657.7	+703.0	+866.67	/
<b>88</b> -u	0.22	/	+671.9	+717.5	+885.7	/
<i>ent</i> - <b>88</b>	0.22	/	-662.0	-708.4	-875.8	/
<b>90</b> -d	0.20	/	-455.2	-485.2	-601.0	/
<b>91</b> -a	0.20	/	-57.6	-66.2	-83.8	/
<b>91</b> -b	0.21	/	-33.0	-36.3	-42.0	/
<b>95</b> -a	0.23	-372.8	-472.2	/	-628.7	/
<b>95</b> -b	0.22	-444.1	-559.2	/	-741.3	/
<i>ent</i> - <b>95</b>	0.22	/	+197.3	+205.4	+251.4	/

In Abbildungen 6.3 – 6.8 sind die temperaturabhängigen CD- und UV/Vis-Spektren der Polymere aus Tabelle 6.4 gezeigt.

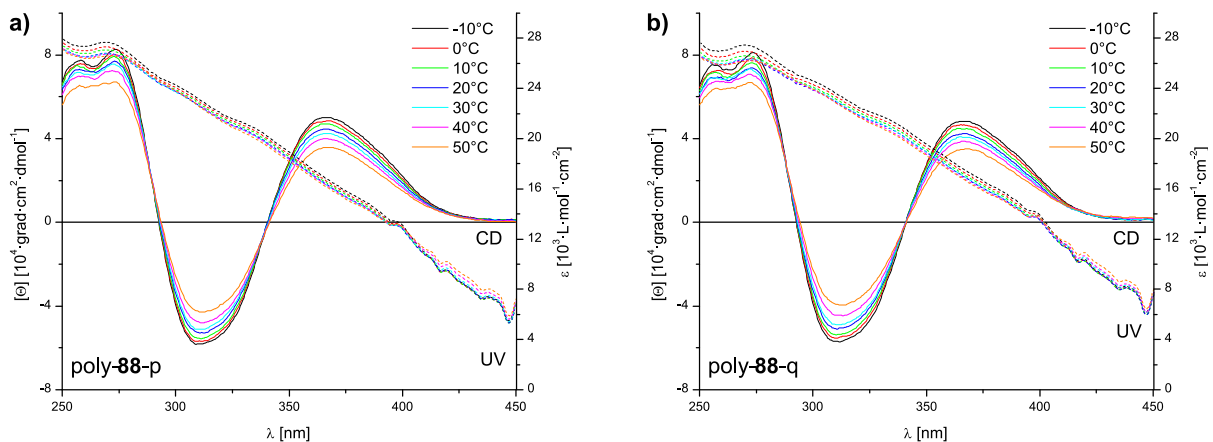


Abbildung 6.3: Temperaturabhängige CD- und UV/Vis-Spektren in  $\text{CHCl}_3$  von a) PPA-Val-dec poly-88-p (5.60 mg/500 mL) und b) PPA-Val-dec poly-88-q (5.19 mg/500 mL).

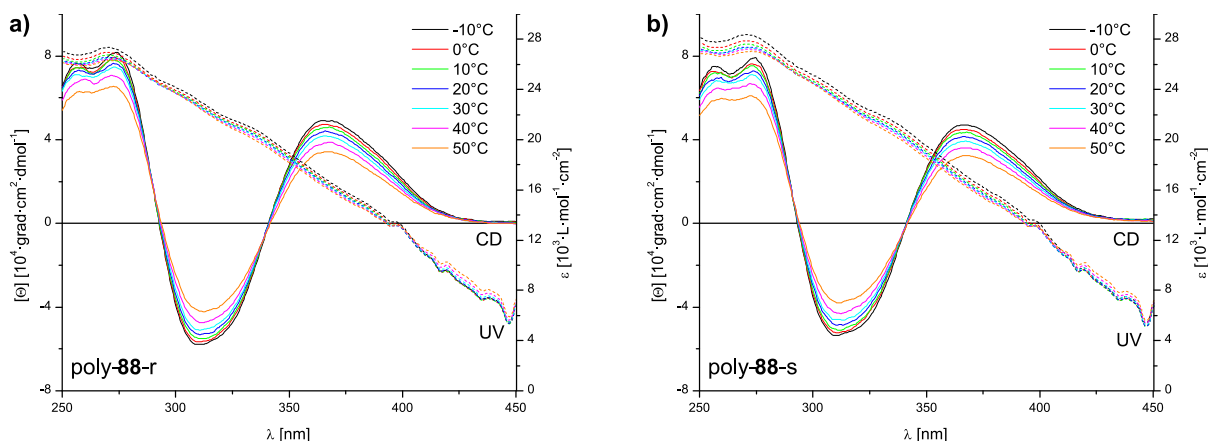


Abbildung 6.4: Temperaturabhängige CD- und UV/Vis-Spektren in  $\text{CHCl}_3$  von a) PPA-Val-dec poly-88-r (5.64 mg/500 mL) und b) PPA-Val-dec poly-88-s (5.14 mg/500 mL).

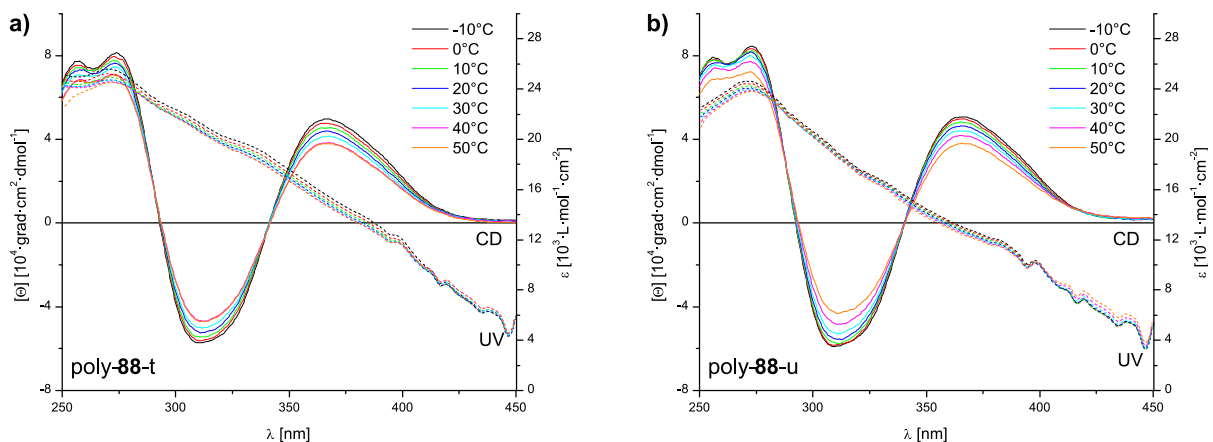


Abbildung 6.5: Temperaturabhängige CD- und UV/Vis-Spektren in  $\text{CHCl}_3$  von a) PPA-Val-dec poly-88-t (6.04 mg/500 mL) und b) PPA-Val-dec poly-88-u (5.50 mg/500 mL).



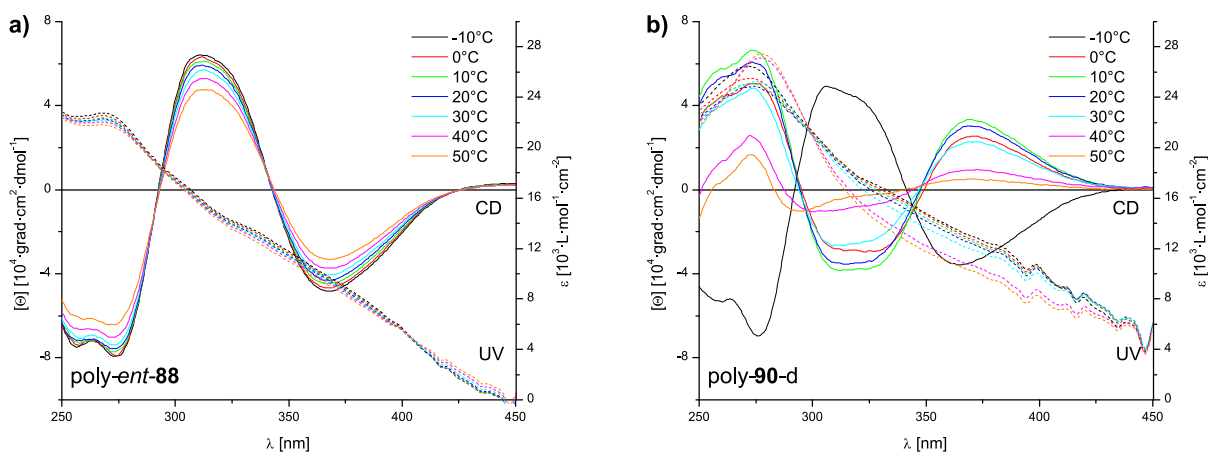


Abbildung 6.6: Temperaturabhängige CD- und UV/Vis-Spektren in  $\text{CHCl}_3$  von a) PPA-D-Val-dec poly-ent-88 (5.50 mg/500 mL) und b) PPA-Asp-Bn<sub>2</sub> poly-90-d (5.73 mg/500 mL).

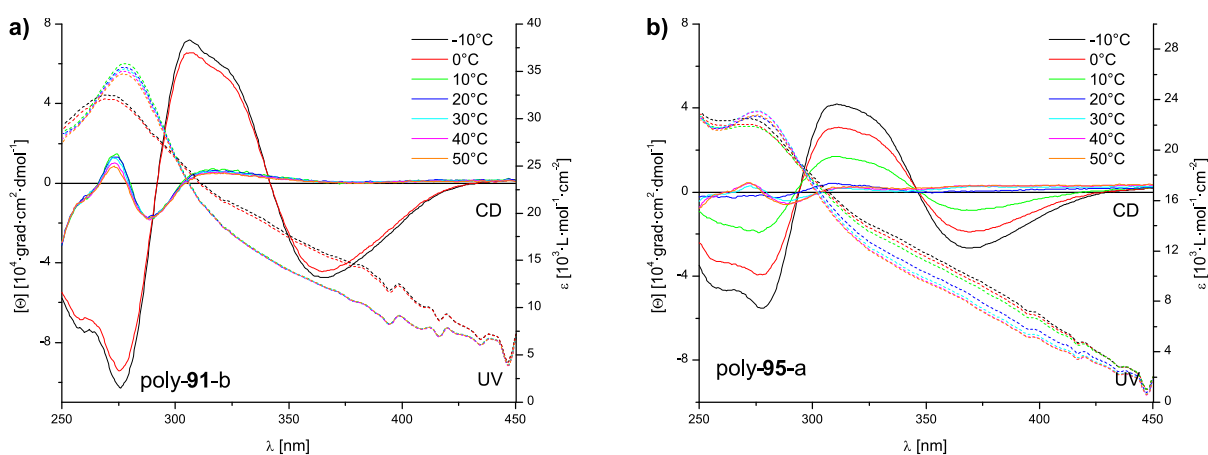


Abbildung 6.7: Temperaturabhängige CD- und UV/Vis-Spektren in  $\text{CHCl}_3$  von a) PPA-Glu-Bn<sub>2</sub> poly-91-b (4.81 mg/500 mL) und b) PPA-Phe-dec poly-95-a (5.98 mg/500 mL).

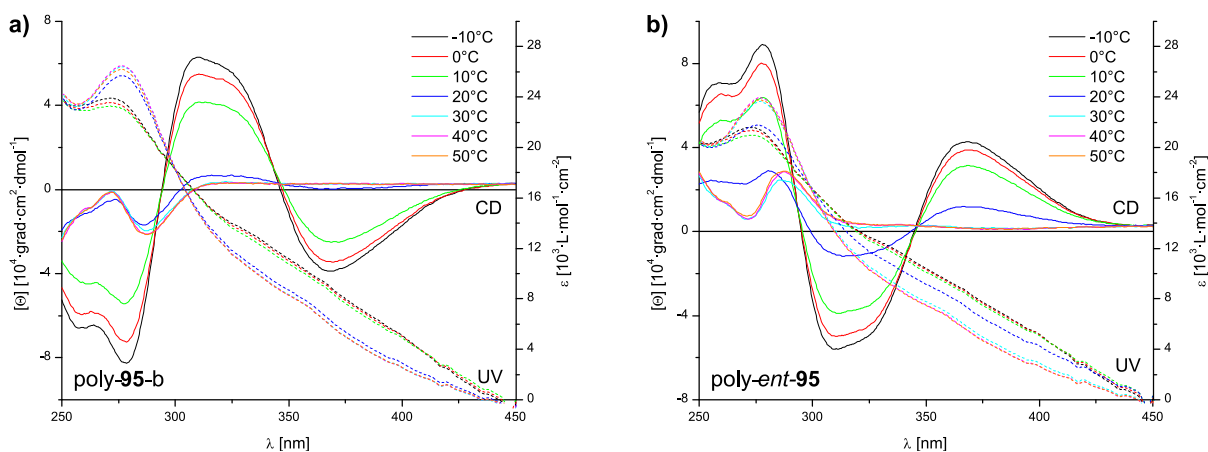
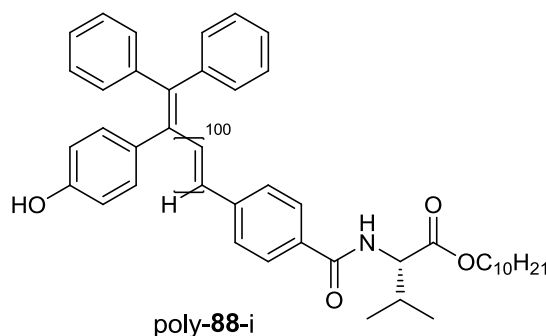


Abbildung 6.8: Temperaturabhängige CD- und UV/Vis-Spektren in  $\text{CHCl}_3$  von a) PPA-Phe-dec poly-95-b (5.50 mg/500 mL) und b) PPA-D-Phe-dec poly-ent-95 (5.90 mg/500 mL).

## 6.5.4 Polymeranaloge Umsetzungen

### 6.5.4.1 Darstellung des Homo-Polymers TPV-OH:PPA-Val-dec poly-88-i

In leichter Abwandlung der Literaturvorschrift<sup>[161]</sup> werden 50 mg (1.5  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq. bezogen auf die Endgruppe) des Homo-Polymers poly-88-h in einem ausgeheizten Schlenkkolben vorgelegt, in 10 mL abs. THF gelöst und auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt. 0.05 mL (0,050 mmol, 33 Äq.) einer 1 M Lösung von TBAF in THF werden zugegeben und die Reaktionslösung für 1 h bei  $-20^\circ\text{C}$  gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 20 mL Wasser gequencht und viermal mit je 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und nach dem Filtrieren im Vakuum eingengt. Der gelbliche Rückstand wird in etwas THF gelöst und in 100 mL Methanol gefällt. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert, das gebildete Pellet in Benzol gelöst und lyophilisiert. Auf diese Weise werden 40.1 mg (80% Ausbeute) des Homopolymers mit einer freien OH-Gruppe poly-88-i als gelben Feststoff erhalten. (AP-AH-27)

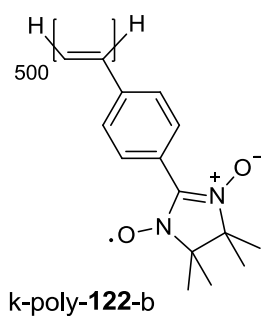


Die Vergleiche der GPC Analysen und der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zwischen Edukt und Produkt sind in Abschnitt 4.2.1 in Abb. 4.8 und Abb. 4.9 zu finden.

### 6.5.4.2 Darstellung des Polyradikals poly-2-(*p*-phenylacetylen)-4,4',5,5'-tetramethylimidazol-1-oxyl-3-oxid k-poly-122-b

In Abwandlung der Literaturvorschrift<sup>[167]</sup> werde in einem Schlenkkolben 0.26 g des Polymers k-poly-129 vorgelegt, mit 30 mL abs. entg. THF versetzt und unter Schutzgas für 2 h bei  $50^\circ\text{C}$  und über Nacht bei  $40^\circ\text{C}$  gerührt. Es entsteht eine grünliche, viskose Lösung, welche portionsweise mit 1.60 g (6.69 mmol) Bleioxid versetzt und für 4 h bei  $30^\circ\text{C}$  gerührt wird. Zur Entfernung der Bleireste wird die rötliche Suspension zentrifugiert und der klare,

grünliche Überstand (das Blei bildet ein rötliches Pellet) wird in ca. 100 mL *n*-Hexan gefällt. Der gebildete grüne Niederschlag wird abzentrifugiert, das entstandene Pellet sofort in ca. 30 ml THF gelöst und in 100 mL *n*-Hexan gefällt. Erneute Zentrifugation der Suspension und Aufnahme des Pellets in ca. 50 mL 1,4-Dioxan ergeben nach dem Lyophilisieren 0.23 g (~90%, Lit.<sup>[167]</sup> 81%) eines olivgrünen Polymers poly-2-(*p*-phenylacetylen)-4,4',5,5'-tetramethylimidazol-1-oxyl-3-oxid k-poly-**122**-b. (AP-200)



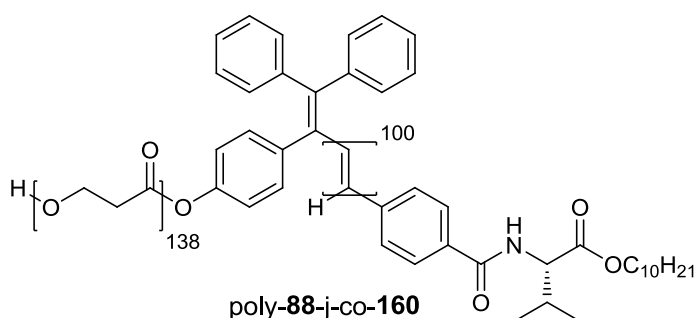
**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): Unter anderem ein breites Signal bei -15 ppm, sonst keine Zuordnung möglich.

**GPC** (PS-Standard, THF): Keine Analyse möglich.

## 6.5.5 Darstellung von Block-Co-Polymeren

### 6.5.5.1 Versuch zur Darstellung des Block-Co-Polymers poly-88-j-co-160

In Abwandlung der Literatur<sup>[161]</sup> werden 140.0 mg (5.3  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq., bezogen auf die Endgruppe) des Polymers poly-88-j in einem ausgeheizten Schlenkkolben vorgelegt, mehrfach evakuiert und in 30 mL abs. THF gelöst. Die gelbe Lösung wird auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlt, anschließend mit 0.11 mL (0.11 mmol, 20 Äq.) einer 1 M TBAF Lösung in THF versetzt und für 1 h bei  $-20^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nach der Zugabe von ca. 0.05 mL (0.75 mmol, 140 Äq.)  $\beta$ -Propiolacton **160** wird die Reaktion auf RT erwärmt und für 16 h gerührt. Durch Zugabe von 1 mL Methanol wird die Reaktion gequencht und das leicht gelbliche Gemisch in 200 mL Cyclohexan getropft. Dabei fällt ein beiger Feststoff aus, welcher durch Zentrifugation abgetrennt und mit 30 mL Benzol versetzt wird. Da nicht alles gelöst werden kann, wird die Lösung mittels Spritzenfilter filtriert und die klare Lösung lyophilisiert. Es werden 5.1 mg (2.7 % der theoretischen Ausbeute) eines beigen Feststoffs erhalten, welches nach der  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchung nicht als das gewünschte Produkt identifiziert wird (Abb. 4.12, Seite 89). (AP-AH-38)



### 6.5.5.2 Darstellung des Block-Co-Polymers TPV:PPA-Val-dec:PPA-PEG-2000 mit 1:100:5 poly-88-n-co-92

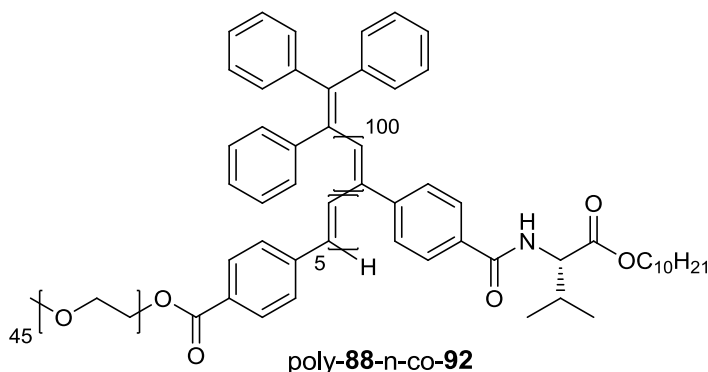
Die Polymerisation des ersten Blocks erfolgt parallel und in gleicher Weise wie die Bildung des Homo-Polymers poly-88-m (Abschnitt 6.5.2), welches als Referenz für den ersten Polymerisationsschritt dient.

Der Beschreibung in Abschnitt 6.5.2 folgend werden 171.04 mg (0.50 mmol) Triphenylvinylbromid **159** in 10 mL abs. entg. Et<sub>2</sub>O gelöst, bei RT mit ca. 30 mg (ca. 4.3 mmol) Lithium versetzt und das Gemisch unter Schutzgas bis zur vollständigen Violett-Färbung gerührt. 0.69 mL (34.7  $\mu\text{mol}$ , 2.0 Äq.) von der gebildeten TPV-Li

Stammlösung (0.05 M) werden anschließend in einen Schlenkkolben gegeben, in welchem 4.16 mg (8.7  $\mu\text{mol}$ , 0.5 Äq)  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  **23** und 13.9 mg (53.0  $\mu\text{mol}$ , 3.1 Äq.)  $\text{PPh}_3$  in 8.01 mL abs. entg. THF gelöst sind. Das Gemisch wird für eine Stunde bei 30°C gerührt und bildet den 0.002 M Rh-TPV-Komplex mit 17.4  $\mu\text{mol}$  und 1.0 Äq.

In einem Schlenkkolben werden 503.4 mg (1.31 mmol) des Monomers PA-Val-dec **88** vorgelegt und mit 1.87 mL abs. entg. THF (0.7 M) versetzt. Nach der Bestimmung des Volumens der Monomer-Stammlösung (2.4 mL) wird die tatsächliche Konzentration auf 0.54 M korrigiert. Von dieser Monomer-Stammlösung werden jeweils 0.95 mL (0.52 mmol, 100 Äq. des Monomers **88**) in zwei Schlenkfinger zugegeben, bei 30°C gerührt und die Polymerisation durch Zugabe von jeweils 2.59 mL (52.0 µmol, 1 Äq.) der Rh-TPV-Stammlösung gestartet. Nach 2 h wird ein Polymerisationsansatz durch Zugabe von 1 mL konz. Essigsäure gequencht und aufgearbeitet (siehe Abschnitt 6.5.2, poly-**88**-m). Der zweite Polymerisationsansatz wird nach 2 h mit 55.3 mg (25.9 µmol, 5 Äq.) des Monomers PA-PEG-2000 **92** versetzt und weiterhin bei 30°C über Nacht gerührt. Anschließend wird die Polymerisation durch Zugabe von 1 mL konz. Essigsäure gequencht, für 30 min. gerührt und in 200 mL PE gefällt (im Vergleich zu poly-**88**-m ist dieses Produkt in Methanol vollständig löslich). Der feine Niederschlag wird zentrifugiert, das erhaltene Pellet in 5 mL DCM gelöst und erneut in 300 mL PE gefällt. Nach der Zentrifugation wird das Pellet der zweiten Fällung in 10 mL Benzol gelöst und lyophilisiert. Auf diese Weise werden 214.4 mg des amphiphilen Block-Co-Polymers poly-**88**-n-co-**92** mit einem Verhältnis TPV:PA-Val-dec:PA-PEG-2000 von 1:100:5 hergestellt. (AP-337, AP-338 und AP-340)

Die zugehörigen GPC- und  $^1\text{H}$ -NMR Daten sind in Abb. 4.15 und in Abb. 4.16 (Seite 95) zu finden.



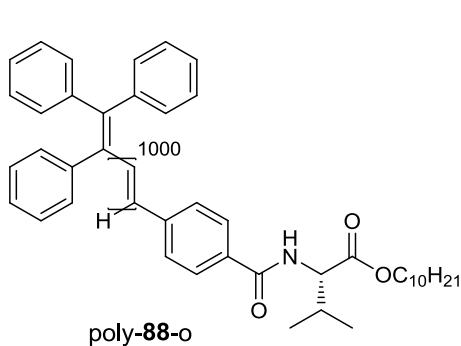
### 6.5.5.3 Darstellung des Block-Co-Polymers TPV:PPA-Val-dec:PPA-PEG-2000 mit 1:1000:100 poly-88-o-co-92

Der Versuchsbeschreibung aus Abschnitt 6.5.3 folgend werden 342.1 mg (1.0 mmol) Triphenylvinylbromid **159** in 20 mL abs. entg. Et<sub>2</sub>O gelöst, bei RT mit ca. 55 mg (ca. 8 mmol) Lithium versetzt und das Gemisch unter Schutzgas bis zur vollständigen Violett-Färbung gerührt. 1.74 mL (87.0 µmol, 2.0 Äq.) von der gebildeten TPV-Li-Stammlösung (0.05 M) werden anschließend in einen Schlenkkolben gegeben, in welchem 10.13 mg (21.8 µmol, 0.5 Äq) [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> **23** und 35.9 mg (0.136 mmol, 3.1 Äq.) PPh<sub>3</sub> in 2.62 mL abs. entg. THF gelöst sind. Das Gemisch wird für eine Stunde bei 30°C gerührt und bildet den 0.01 M Rh-TPV-Komplex mit 43.6 µmol und 1.0 Äq.

In einem Reaktor werden 6.0 g (15.56 mmol, 1000 Äq.) des Monomers **88** vorgelegt, mehrfach evakuiert und in 76 mL abs. entg. THF (mit 0.2 M) gelöst. Die Lösung wird bei 30°C temperiert und anschließend mit 1.56 mL der Rh-TPV-Stammlösung (0.01 M, 15.6 µmol, 1 Äq.) versetzt. Nach drei stündigem Rühren bei 30°C werden 25.8 mL der Polymerisationslösung entnommen (sollte etwa 2 g des gebildeten Homopolymers entsprechen, doch die tatsächliche Polymer-Lösung war konzentrierter), mit 10 mL konz. Essigsäure gequenchet und durch Fällung in Methanol aufgearbeitet. Nach dem Lyophilisieren werden 2.22 g des Homo-Polymers poly-**88**-o erhalten.

Zu der im Reaktor verbleibenden Polymerlösung (sollten theoretisch 51.7 mL, 4 g Polymer sein) werden 1.55 g (0.73 mmol, 70 Äq.) des Monomers PA-PEG-2000 **92**, gelöst in 14.5 mL abs. entg. THF (mit 0.05 M) zugegeben und das Polymerisationsgemisch bei 30°C über Nacht gerührt. Die Polymerisation wird schließlich mit 30 ml konz. Essigsäure gequenchet und in 1.5 L PE zugetropft (das Polymer ist in Methanol vollständig löslich). Am Boden bildet sich dabei ein öliger Rückstand. Nach dem Abziehen des Überstandes wird der Rückstand zum Abdampfen des restlichen Lösungsmittels stehen gelassen, anschließend in möglichst wenig THF gelöst und in 400 ml eiskalten Ether gefällt. Es bildet sich ein ganz feiner, farbloser Feststoff (wahrscheinlich ungebundenes PA-PEG-2000 **92**), welcher über Celite abfiltriert wird. Die Ether/THF Lösung wird im Vakuum eingeeengt, erneut in THF gelöst und zur Entfernung von möglichen Rhodium-Resten über neutrales Aluminiumoxid filtriert. Die Lösung wird erneut im Vakuum eingeeengt, in möglichst wenig THF gelöst und ein letztes Mal durch Fällung in 400 mL PE aufgereinigt. Dieses Mal wird der entstandene ölige Niederschlag durch Zentrifugation abgetrennt, in 70 mL Benzol gelöst und lyophilisiert. Auf diesem Wege werden 2.68 g des amphiphilen Block-Co-Polymers poly-**88**-o-co-**92** erhalten.

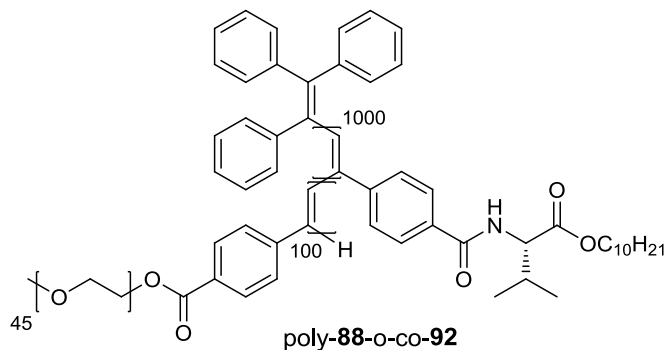
Die genaue Bestimmung der Ausbeute ist hier nicht möglich, beträgt aber etwa 50%. Die Ergebnisse der GPC- und  $^1\text{H}$ -NMR-Analysen sind in Abb. 4.17 und Abb. 4.18 (Seite 97) zu finden.



poly-**88-o**: **ORD** ( $c = 0.207$ ,  $\text{CHCl}_3$ ):

$$[\alpha]_{589}^{20} = +669.5 \quad [\alpha]_{578}^{20} = +706.7$$

$$[\alpha]_{546}^{20} = +878.2$$



poly-**88-o-co-92**: **ORD** ( $c = 0.302$ ,  $\text{CHCl}_3$ ):

$$[\alpha]_{589}^{20} = +437.4 \quad [\alpha]_{578}^{20} = +462.9$$

$$[\alpha]_{546}^{20} = +571.2$$

## 6.6 NMR-Messungen

### 6.6.1 Herstellung von anisotropen LLC Phasen zur NMR-Messung

Die flüssigkristallinen Phasen werden direkt in 508-UP7 NMR-Röhrchen der Firma Norell® erzeugt. Die Massen von allen verwendeten Komponenten werden dokumentiert. Dabei werden 80-170 mg des gewünschten Polymers portionsweise durch Rollen in einem Blatt Wägebapier verdichtet und durch Klopfen in das NMR-Röhrchen überführt. Eine abgeschmolzene, mit DMSO-d<sub>6</sub> gefüllte Glaskapillare wird zum Polymer gegeben, wodurch das Einlocken auf das entsprechende Lösungsmittelsignal, vor allem aber das Schimmen der Probe bei der NMR-Messung erheblich erleichtert wird. Eine IPC-Stammlösung (meist ~100 mg IPC in ~2.4 g CDCl<sub>3</sub>) in CDCl<sub>3</sub>, welches von CaH<sub>2</sub> abdestilliert wurde, wird vorbereitet und die benötigte Masse mittels einer Spritze in das NMR-Röhrchen zugetropft. Bei Herstellung flüssigkristalliner Phasen ohne Analyten wird nur das destillierte CDCl<sub>3</sub> verwendet. Das Röhrchen wird anschließend mit einem NMR-Röhrchen-Gummistopfen verschlossen und mit Parafilm abgedichtet. Der Röhrcheninhalt wird durch zweimaliges Zentrifugieren vermischt und über Nacht dunkel gelagert. Am nächsten Tag wird das angequollene Polymer solange zentrifugiert, bis eine homogene Mischung entstanden ist. NMR-Proben mit einer fließfähigen LLC-Phase werden nicht zwingend über Nacht gelagert, sodass sie direkt durch Zentrifugation homogenisiert werden können.

Nach der Zentrifugation wird die Homogenität der Probe durch ein <sup>2</sup>H-Image-Experiment überprüft. Die genaue Probenzusammensetzung ist in Tabelle 6.6 zu finden.

Tabelle 6.6: Zusammensetzung der anisotropen NMR-Proben.

poly-	NMR-Probe	Polymer		IPC			CDCl <sub>3</sub> <sup>[a]</sup> m [mg]	Δv <sub>Q</sub> [Hz]	CLIP-Nr.	Labor-journal <sup>[b]</sup>
		c [(w/w)]	m [mg]	(+)(-)	m [mg]	c [(w/w)]				
k-88 <sup>[135]</sup>	#1	17.9%	94.2	/	/	/	431.6	81.5	/	S1
88-p	#1	18.0%	136.6	(+)	25.6	3.3%	627.6	124.5	34	S42
88-p	#2	20.0%	133.5	(-)	23.0	3.5%	534.6	174.6	84	S73
88-p	#3	20.0%	174.2	/	/	/	699.2	164.6	/	S114
88-q	#1	20.0%	146.0	(-)	24.1	3.3%	585.5	138.1	29	S51
88-q	#2	20.0%	138.5	(+)	23.0	3.3%	553.2	132.1	14	S50
88-r	#1	20.0%	131.5	(+)	21.6	3.3%	525.8	184.5	13	S56
88-r	#2	20.2%	138.9	(-)	22.6	3.3%	550.1	184.7	61	S57
88-r	#3	17.1%	116.3	(+)	23.9	3.5%	563.0	126.8	98	S61
88-r	#4	17.1%	123.6	(-)	25.3	3.5%	599.1	155.3 <sup>[c]</sup>	105	S62

Fortsetzung der Tabelle 6.6



poly-	NMR-Probe	Polymer		IPC			CDCl <sub>3</sub> <sup>[a]</sup>	$\Delta\nu_Q$ [Hz]	CLIP-Nr.	Labor-journal <sup>[b]</sup>
		c [(w/w)]	m [mg]	(+)/(-)	m [mg]	c [(w/w)]				
88-s	#1	17.9%	111.3	/	/	/	510.2	146.4	/	S60-1
88-s	#2	14.9%	104.8	/	/	/	600.4	88.7	/	S60-2
88-s	#3	20.1%	138.3	(-)	22.6	3.3%	550.7	188.2	61	S59
88-s	#4	19.5%	140.2	(+)	23.9	3.3%	580.2	182.6	17	S58
88-s	#5	17.0%	114.0	(+)	23.6	3.5%	557.3	116.8	139	S63
88-s	#6	17.0%	124.0	(-)	25.7	3.5%	607.4	148.0 <sup>[c]</sup>	145	S64
88-t	#1	17.9%	127.6	/	/	/	584.0	160.4	/	S65-1
88-t	#2	14.9%	106.5	/	/	/	606.3	108.2	/	S65-2
88-t	#3	17.1%	124.4	(+)	26.2	3.6%	604.8	131.9	100	S66
88-t	#4	17.0%	121.5	(-)	25.5	3.6%	591.6	128.3	107	S67
88-u	#1	18.0%	137.4	/	/	/	626.0	158.9	/	S68-1
88-u	#2	15.0%	131.5	/	/	/	746.4	129.3	/	S68-2
88-u	#3	17.0%	130.0	(+)	27.5	3.6%	635.0	149.1	12	S69
88-u	#4	17.1%	125.4	(-)	26.3	3.6%	610.0	146.0	28	S70
88-u	#5	14.9%	104.0	(+)	25.7	3.7%	592.5	105.1	6	S71
88-u	#6	15.1%	107.9	(-)	26.2	3.7%	608.5	104.6	20	S72
ent-88	#1	18.0%	141.9	/	/	/	646.0	159.1	/	S107
ent-88	#2	17.0%	130.7	(+)	27.4	3.6%	637.9	135.1	6	S104-1
ent-88	#3	17.1%	137.0	(-)	29.3	3.6%	666.1	119.3	14	S114-2
k-90 <sup>[135]</sup>	#1	20.1%	98.4	/	/	/	392.2	284.0	/	S9
k-90 <sup>[135]</sup>	#2	18.0%	118.2	(+)	21.5	3.3%	540.0	294.0	105	S19-3
k-90 <sup>[135]</sup>	#3	17.9%	99.5	(-)	21.2	3.8%	456.4	288.5	75	S16
90-d	#1	20.1%	146.5	(-)	25.0	3.4%	582.3	385.2	8	S94-2
90-d	#2	20.1%	148.1	(+)	26.0	3.5%	590.1	302.2	48	S96
91-a	#1	11.9%	95.9	(+)	30.5	3.8%	709.9	162.6	81	S79-2
91-a	#2	12.0%	96.3	(-)	30.6	3.8%	704.8	160.2	74	S80
91-b	#1	18.0%	170.2	/	/	/	777.2	312.7	/	S115
91-b	#2	12.0%	87.5	(+)	27.3	3.7%	642.5	162.1	18	S82
91-b	#3	12.0%	82.8	(-)	25.4	3.7%	608.8	161.1	25	S83
91-b	#4	16.0%	102.1	(+)	22.8	3.6%	536.2	250.8	32	S84
91-b	#5	16.0%	111.8	(-)	24.6	3.5%	588.0	246.6	40	S85
k-91 <sup>[135]</sup>	#1	18.0%	113.2	(+)	24.8	3.9%	516.2	337.1	93	S14
k-91 <sup>[135]</sup>	#2	12.0%	84.9	(+)	28.7	4.1%	622.1	169.0	180	S17-2
k-91 <sup>[135]</sup>	#3	12.0%	80.3	(-)	27.3	4.1%	587.4	172.3	202	S22-2
k-91 <sup>[135]</sup>	#4	16.1%	86.3	(+)	20.8	3.8%	451.4	287.9	185	S17-1
k-91 <sup>[135]</sup>	#5	15.9%	86.3	(-)	21.3	3.9%	457.5	252.2	191	S22-1
95-a	#1	16.0%	152.8	(+)	35.6	3.7%	803.6	88.3	16	S93-1
95-a	#2	16.0%	142.1	(-)	31.9	3.6%	743.9	98.6	52	S93-2
95-b	#1	16.1%	126.9	(-)	29.5	3.7%	663.6	113.8	13	S97-2
95-b	#2	16.1%	155.9	/	/	/	815.4	100.6	/	S109-3
95-b	#3	16.0%	140.0	(+)	30.2	3.4%	734.3	107.7	6	S97-1
ent-95	#1	15.6%	126.5	(-)	29.3	3.6%	684.9	107.2	11	S101-2
ent-95	#2	16.0%	130.6	(+)	28.7	3.5%	685.6	96.1	5	S101-1

[a] Verwendete Menge des Lösungsmittels. Bei LLC-Phasen mit dem Analyten IPC entspricht es der verwendeten Analyt-Stammlösung. [b] Die Angabe S1 kodiert zum Beispiel die Notizen auf Seite 1 des NMR-Laborjournals. Hier sind die originalen LLC-Phasen Zusammensetzungen und die durchgeführten NMR-Experimente zu finden. [c] Hier wurde die NMR-Probe über Nacht auf dem Kopf gelagert. Dadurch ist der Gummistopfen stärker angequollen, was zu einer höheren Polymerkonzentration der LLC-Phase und damit zu einer höheren Quadrupolaufspaltung geführt hat.

## 6.6.2 Durchführung der Messungen

### Messung der Probenhomogenität durch $^2\text{H}$ -Image Experiment.

Zur Bestätigung der Homogenität einer anisotropen NMR-Probe wird ein von ROBERTO GIL und BURKHARD LUY entwickeltes 2D- $^2\text{H}$ -imaging-Experiment durchgeführt.<sup>[140]</sup> Dabei wird die NMR-Probe in z-Richtung analysiert und es wird orts aufgelöst von der anisotropen LLC-Phase die Quadrupolaufspaltung gemessen. Im Falle einer homogenen Probe wird ein paralleler Verlauf der Aufspaltung (Abbildung 6.9, links) erhalten. Im Falle einer nicht homogenen Probe wird entweder ein nicht paralleler Verlauf erhalten oder es wird ein anisotropes und isotropes Signal in z-Richtung detektiert (Abbildung 6.9, rechts).

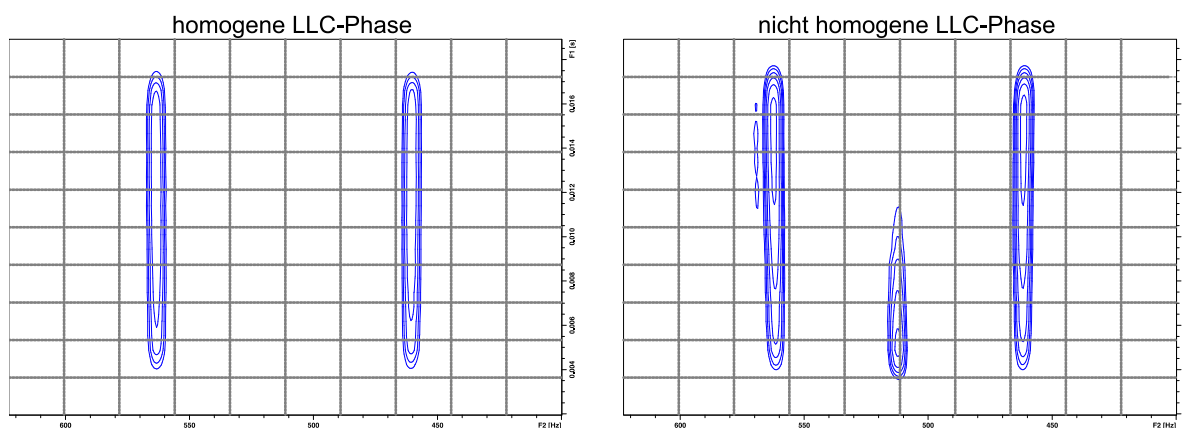


Abbildung 6.9: 2D-Spektren aus  $^2\text{H}$ -Image-Experimenten zweier LLC-Phasen in  $\text{CDCl}_3$ . Links: Vollständig homogene LLC-Phase. Rechts: Nicht homogene LLC-Phase, was durch das Vorhandensein von anisotropen und isotropen Signalen des Lösungsmittels gekennzeichnet ist.

### Messung der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung

Die Messung der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittelsignals  $\text{CDCl}_3$  erfolgt in drei Stufen. Die Äquilibrierungszeit bei jeder Temperatur beträgt je nach Messung 5-20 min.:

1. Es wird ausgehend von 300 K in 5 K Schritten auf 250 K abgekühlt.
2. Von 250 K wird anfangs auf 252 K, dann in 5 K Schritten auf 297 K, auf 300 K und in 5 K Schritten auf 315 K erwärmt.
3. Von 315 K wird auf 313 K, in 5 K Schritten auf 303 K und schließlich auf 300 K abgekühlt.

---

## 7. Anhang

---

### 7.1 GPC und CD Analysen Literaturbekannter Polymere

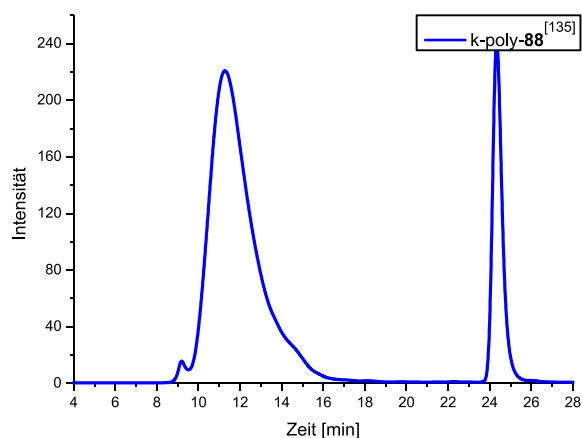


Abbildung 7.1: GPC-Analyse des literaturbekannten PPA-Val-dec Polymers k-poly-88<sup>[135]</sup> aus der Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalyse.

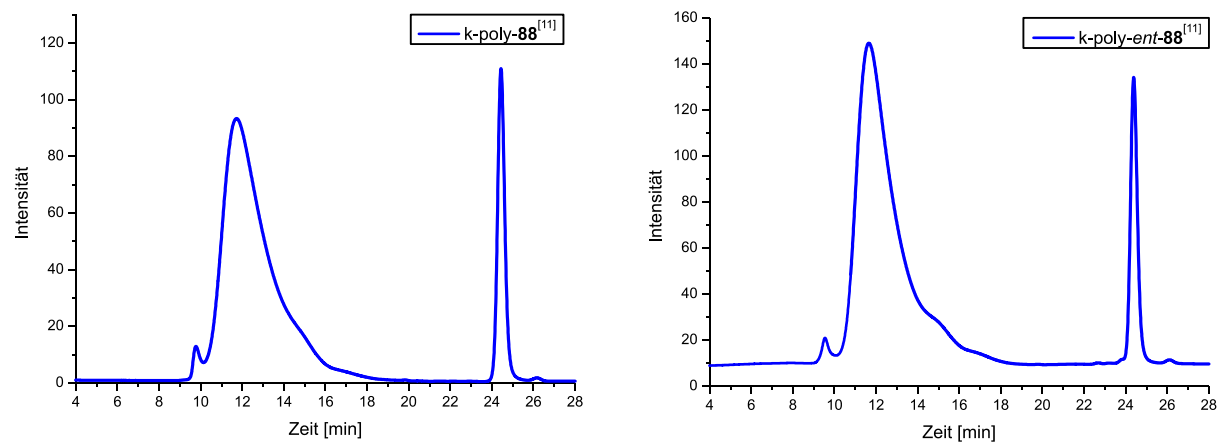


Abbildung 7.2: GPC-Analysen der literaturbekannten PPA-Val-dec Polymere k-poly-88<sup>[11]</sup> und k-poly-ent-88<sup>[11]</sup> aus der Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalyse.

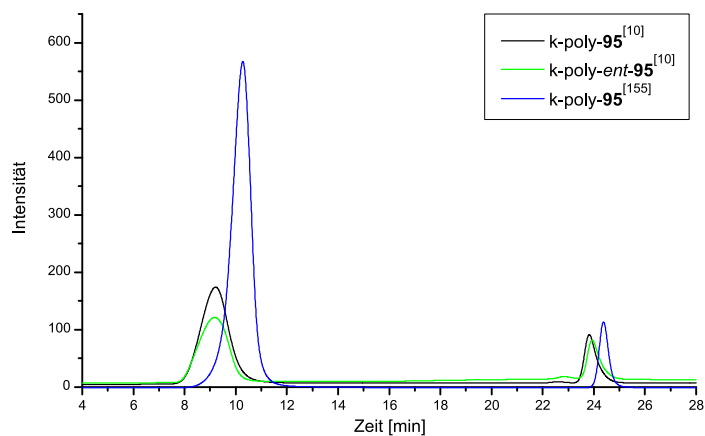


Abbildung 7.3: GPC-Analysen der literaturbekannten PPA-Phe-dec Polymere k-poly-95<sup>[10]</sup>, k-poly-ent-95<sup>[10]</sup> und k-poly-95<sup>[155]</sup> aus der Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalyse.

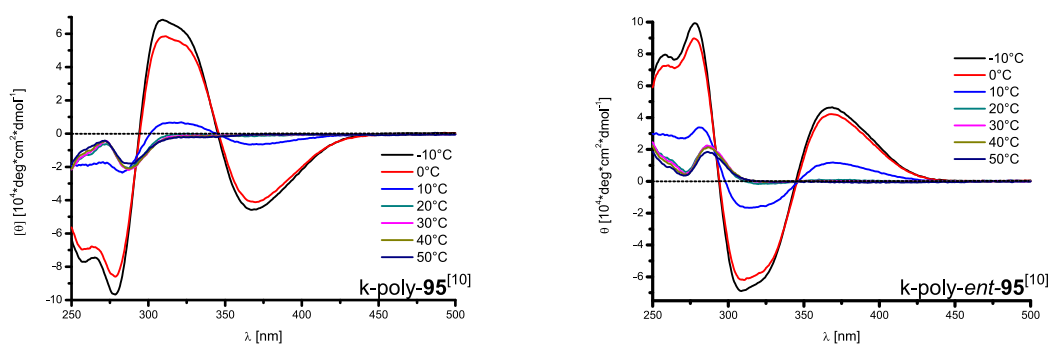
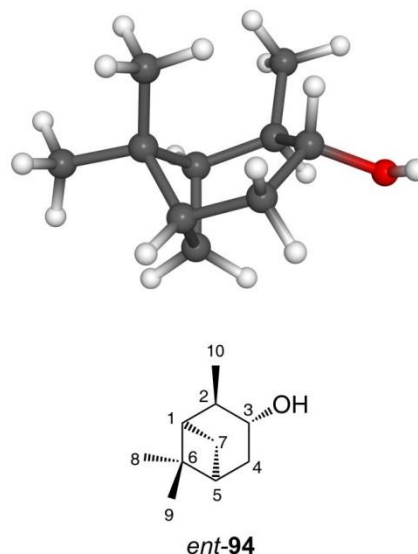


Abbildung 7.4: Temperaturabhängige CD-Spektren in CHCl<sub>3</sub> der literaturbekannten PPA-Phe-dec Polymere k-poly-95<sup>[10]</sup> und k-poly-ent-95<sup>[10]</sup> aus der Rh/Et<sub>3</sub>N-Katalyse.

## 7.2 NMR-Messungen

### Strukturkoordinaten (-) IPC *ent*-94

Atom	x-Koordinate	y-Koordinate	z-Koordinate
C10	0.122000	-0.178000	0.118000
Hza	0.413000	-0.194000	-0.937000
Hzb	1.040000	-0.194000	0.712000
Hzc	-0.427000	-1.102000	0.322000
C2	-0.750000	1.046000	0.423000
C3	-1.326000	1.008000	1.865000
H2	-1.624000	0.986000	-0.236000
C4	-1.384000	2.392000	2.584000
H3	-0.701000	0.336000	2.464000
O	-2.628000	0.404000	1.761000
C5	-0.628000	3.500000	1.839000
H4s	-1.004000	2.290000	3.607000
H4a	-2.436000	2.687000	2.669000
C7	-1.123000	3.513000	0.369000
H5	-0.642000	4.439000	2.403000
C1	-0.073000	2.395000	0.114000
H7s	-0.913000	4.444000	-0.156000
H7a	-2.170000	3.246000	0.200000
H1	0.421000	2.366000	-0.864000
H	-2.955000	0.204000	2.647000
C6	0.761000	3.004000	1.306000
C9	1.631000	2.121000	2.205000
C8	1.638000	4.171000	0.825000
H8a	2.501000	3.797000	0.265000
H8b	2.024000	4.739000	1.678000
H8c	1.110000	4.874000	0.178000
H9a	2.017000	2.709000	3.046000
H9b	2.499000	1.741000	1.656000
H9c	1.112000	1.262000	2.627000

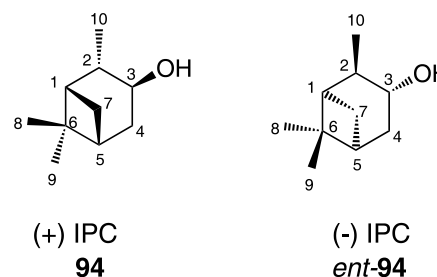


### Zuordnung der Signale von (+)/(-) IPC

Tabelle 7.1: Zuordnung der chemischen Verschiebung  $\delta$  und der  $^1J$  Kopplungen in isotroper Lösung von (+) IPC **94** bzw. (-) IPC *ent*-94.

Atom		$\delta$ (13C)	$\delta$ (1H)	$^1J_{CH}$
		[ppm]	[ppm]	[Hz]
C1	H1	47.83	1.79	139.5
C2	H2	47.69	1.93	125.8
C3	H3	71.59	4.06	139.6
C4	H4s	39.00	2.50	126.0
C4	H4a		1.71	126.0
C5	H5	41.77	1.93	143.7
C6		38.16		
C7	H7s	34.37	2.37	135.4
C7	H7a		1.04	136.0
C8	H8	27.68	1.21	123.0
C9	H9	23.70	0.91	124.6
C10	H10	20.74	1.13	124.4

"s" steht für syn zur Dimethylmethylenbrücke  
"a" steht für anti zur Dimethylmethylenbrücke



## Ermittelte RDCs des Analyten IPC aus LLC-Phasen mit PPA-Val-dec poly-**88**

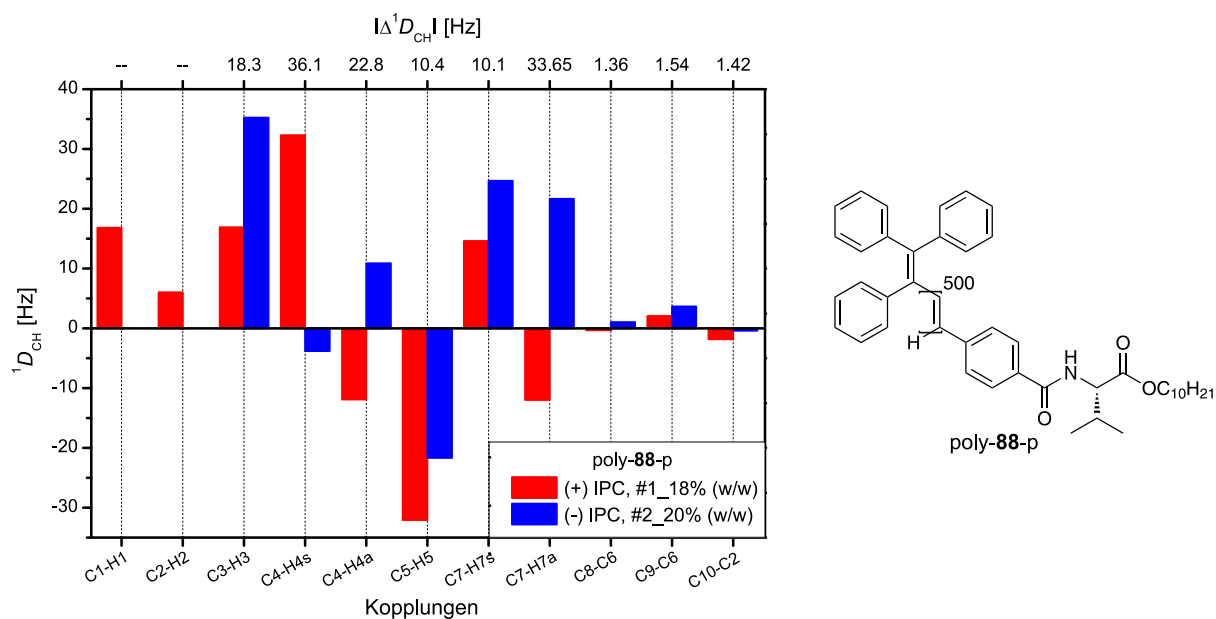


Abbildung 7.5: Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K,  $CDCl_3$ ) mit poly-**88**-p LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #1\_18% (w/w) mit  $\Delta\nu_{Q(vor\ CLIP)}=124.7$  Hz und  $\Delta\nu_{Q(nach\ CLIP)}=124.5$  Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #2\_20% (w/w) mit  $\Delta\nu_{Q(vor\ CLIP)}=174.7$  Hz und  $\Delta\nu_{Q(nach\ CLIP)}=174.6$  Hz.

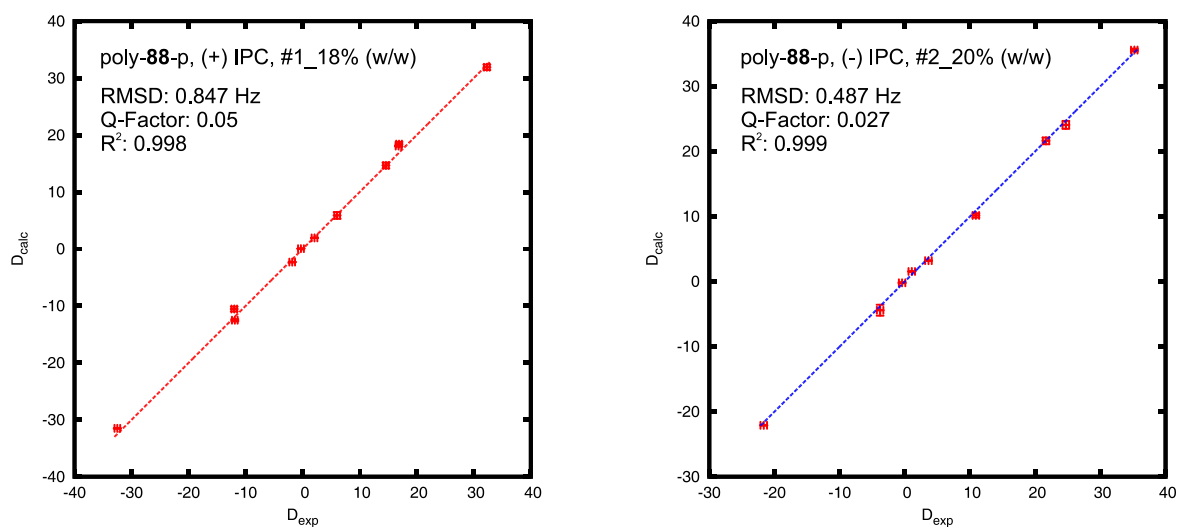


Abbildung 7.6: Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{exp}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{calc}$  für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Val-dec poly-**88**-p.

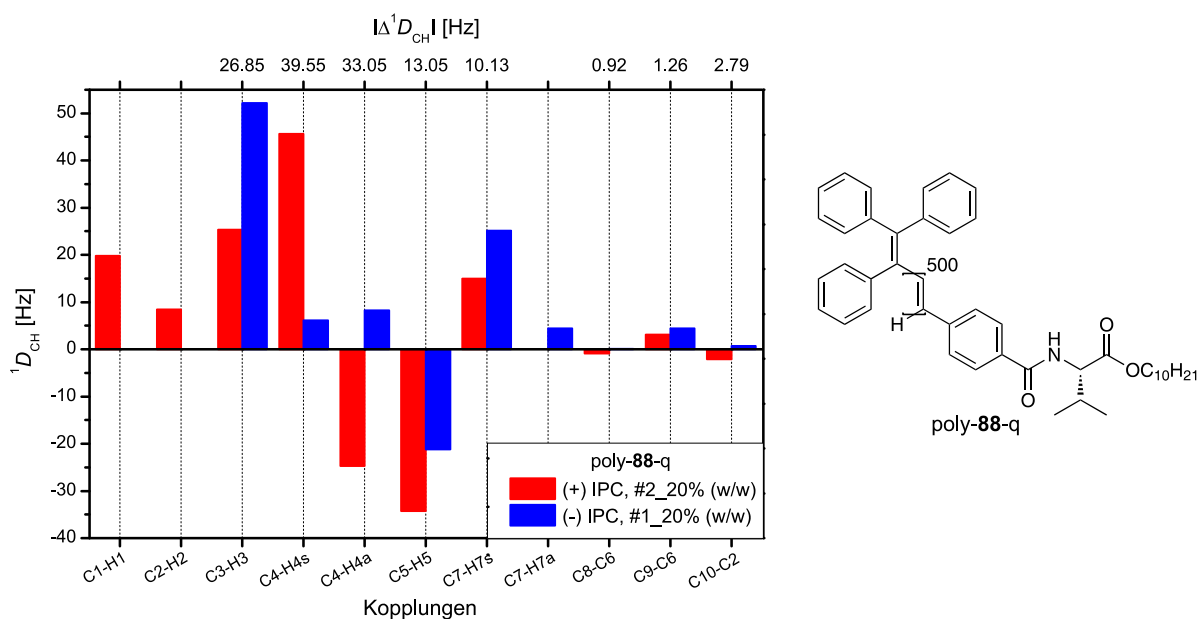


Abbildung 7.7: Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K,  $CDCl_3$ ) mit poly-88-q LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #2\_20% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=132.5$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=132.2$  Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #1\_20% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=138.2$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=138.1$  Hz.

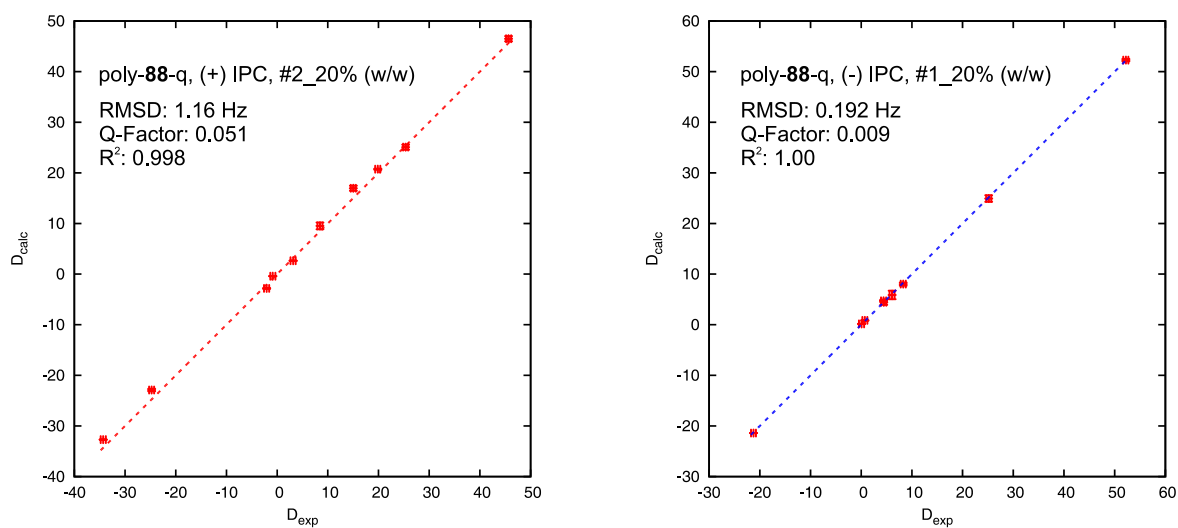


Abbildung 7.8: Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{exp}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{calc}$  für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Val-dec poly-88-q.

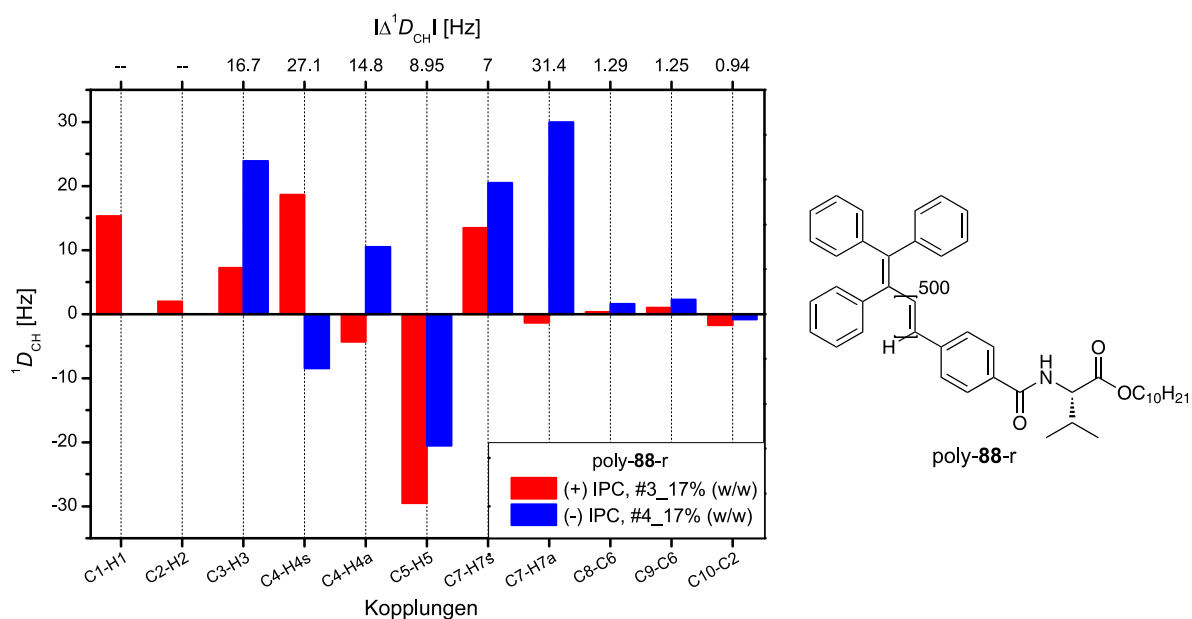


Abbildung 7.9: Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K,  $CDCl_3$ ) mit poly-88-r LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #3\_17% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=126.9$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=126.8$  Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #4\_17% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=155.5$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=155.3$  Hz.

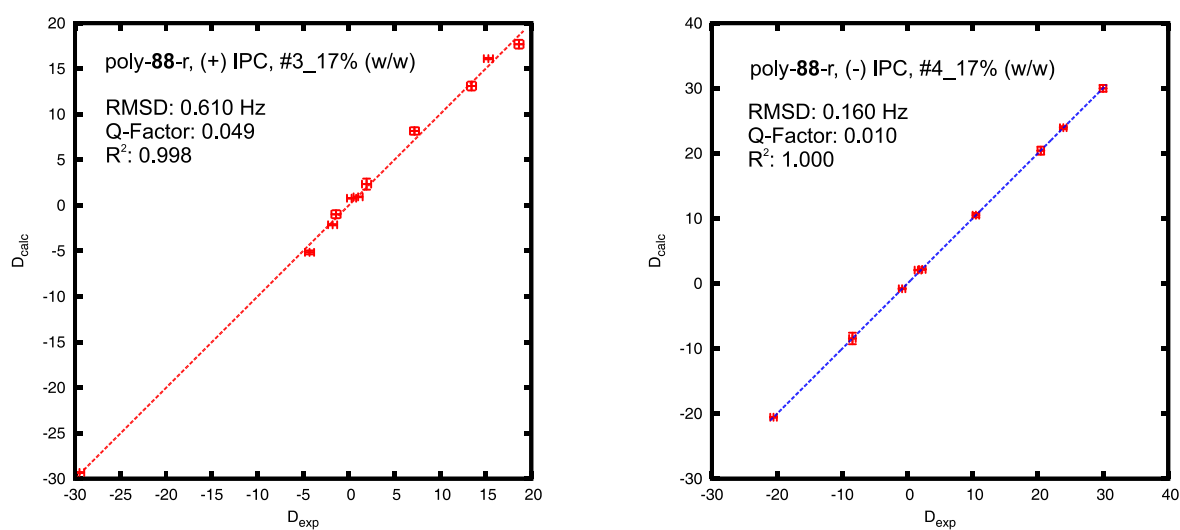


Abbildung 7.10: Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{exp}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{calc}$  für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Val-dec poly-88-r.



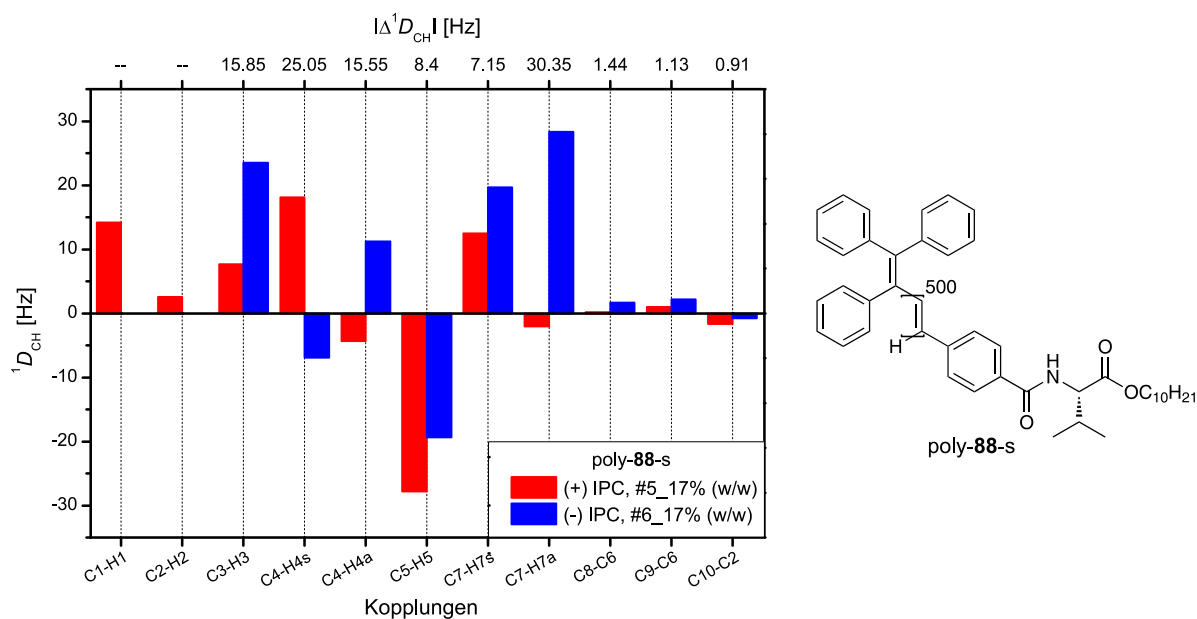


Abbildung 7.11: Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K,  $CDCl_3$ ) mit poly-88-s LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #5\_17% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=116.9$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=116.8$  Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #6\_17% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=148.1$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=148.0$  Hz.

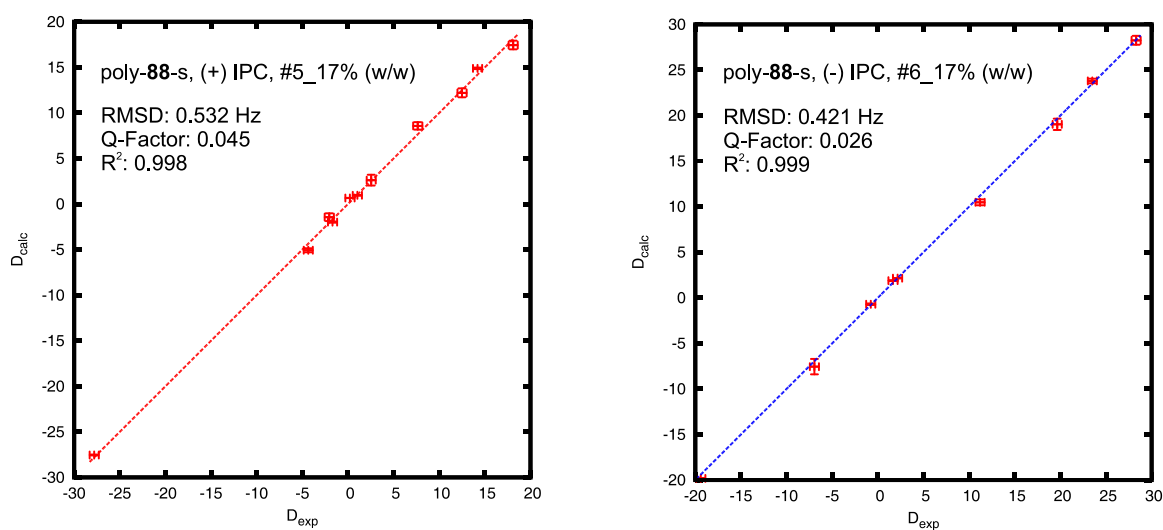


Abbildung 7.12: Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{exp}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{calc}$  für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Val-dec poly-88-s.

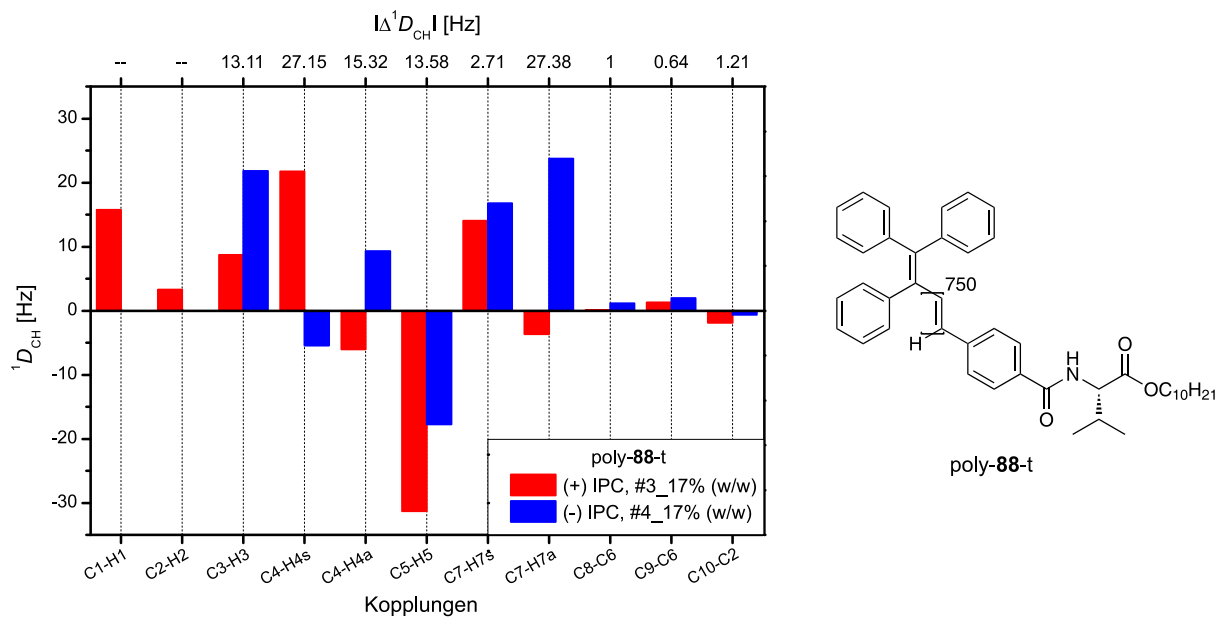


Abbildung 7.13: Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K,  $CDCl_3$ ) mit poly-88-t LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #3\_17% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=132.4$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=131.9$  Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #4\_17% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=128.1$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=128.3$  Hz.

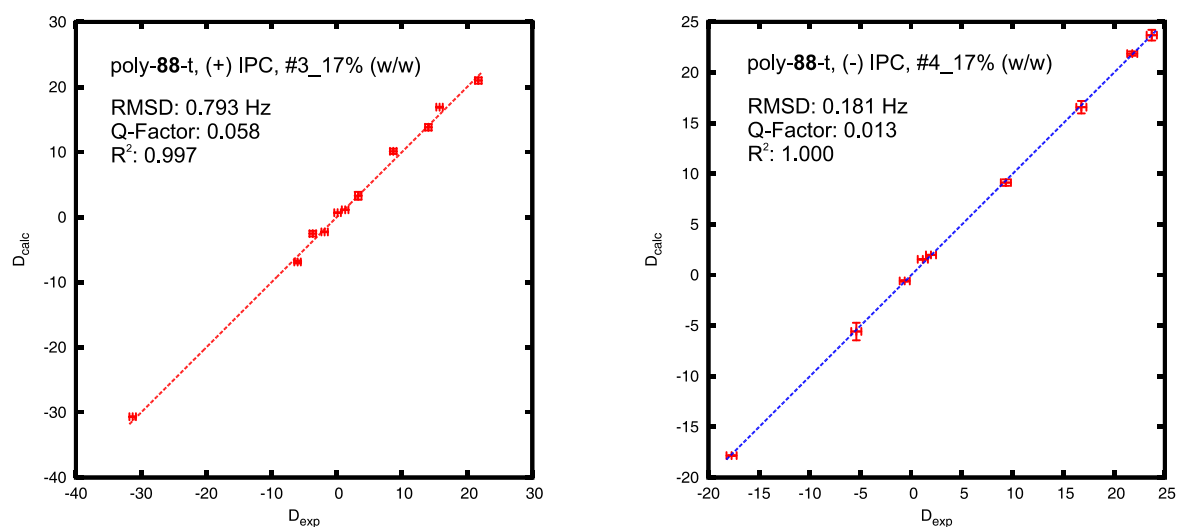


Abbildung 7.14: Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{exp}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{calc}$  für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Val-dec poly-88-t.

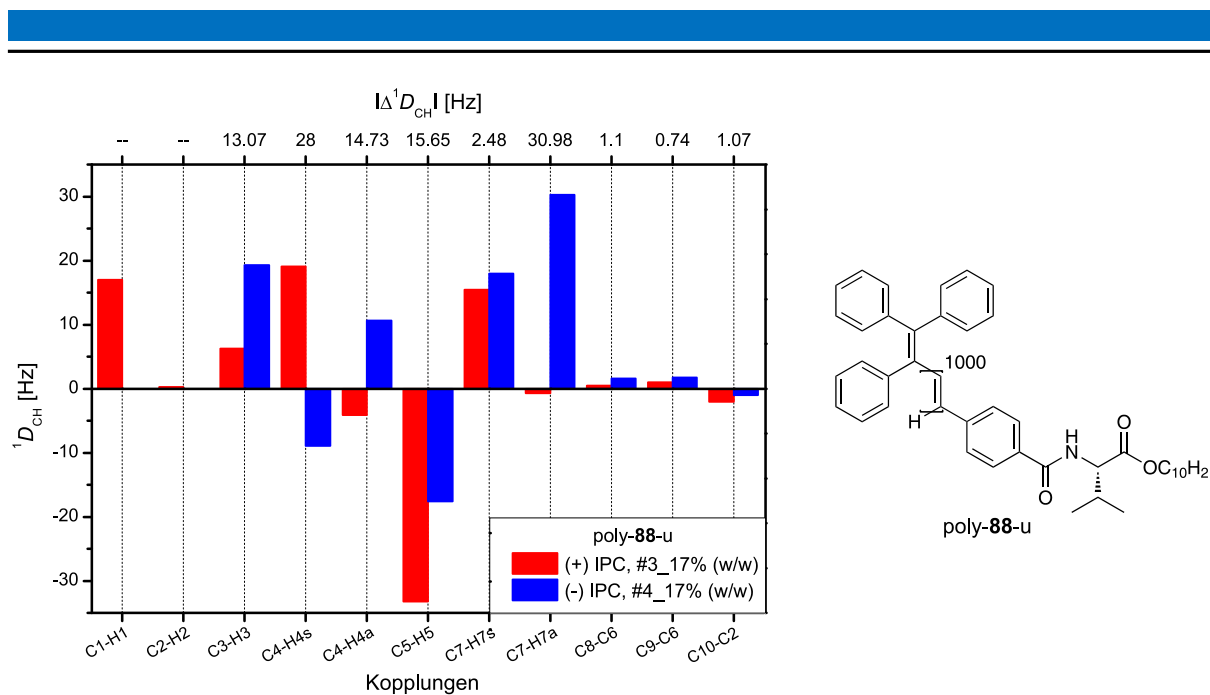


Abbildung 7.15: Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K,  $CDCl_3$ ) mit poly-88-u LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #3\_17% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=148.0$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=149.1$  Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #4\_17% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=145.1$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=146.0$  Hz.

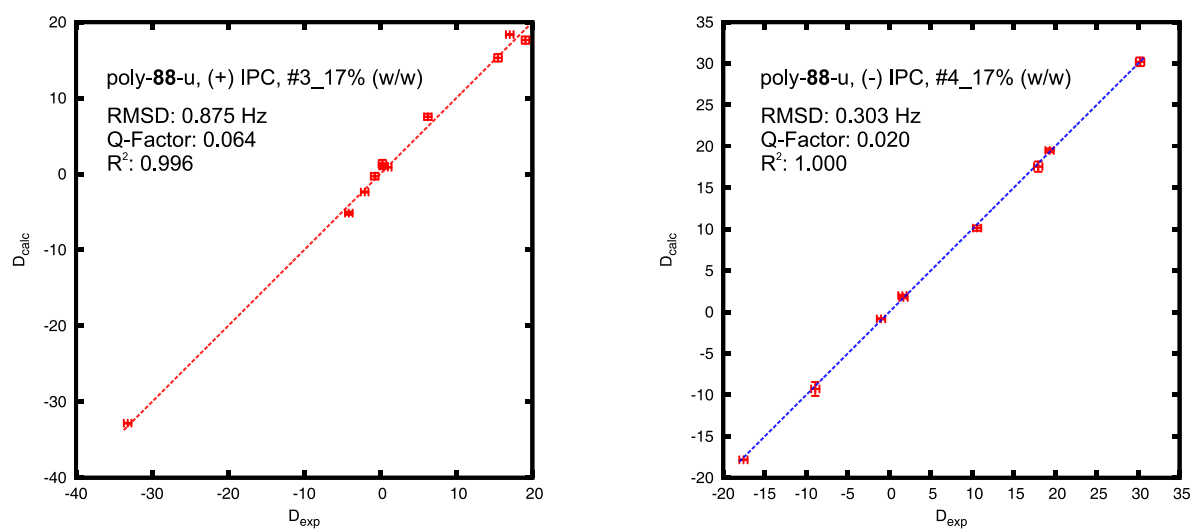


Abbildung 7.16: Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{exp}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{calc}$  für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Val-dec poly-88-u.

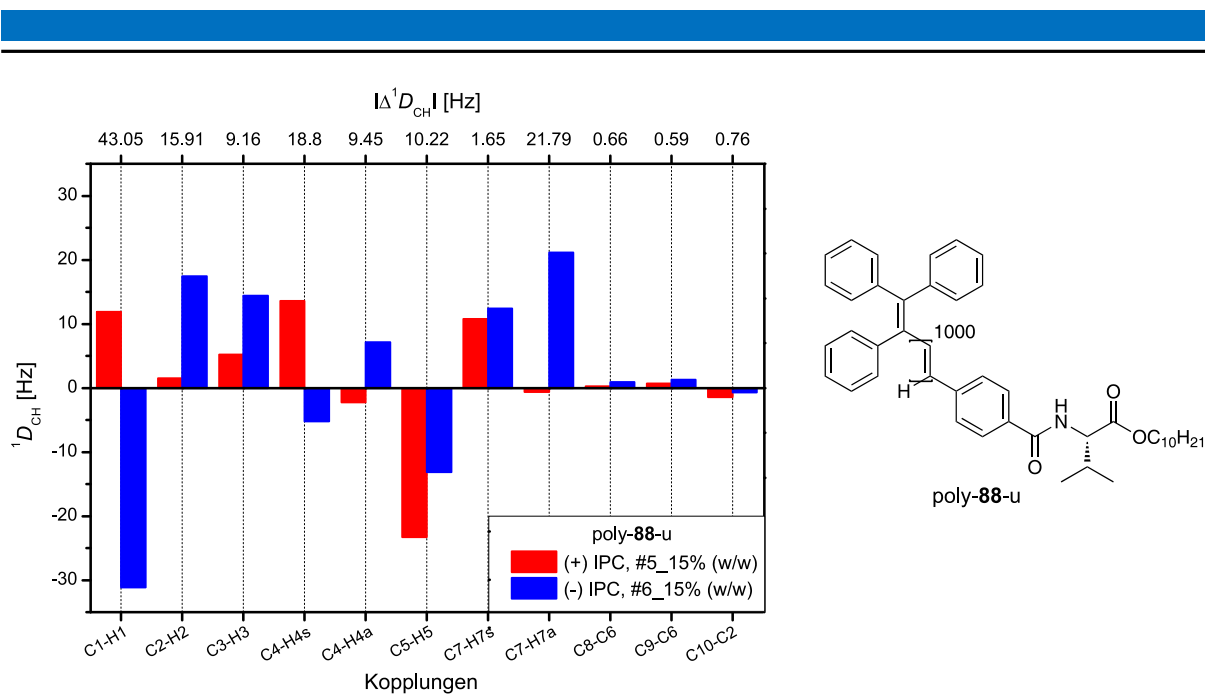


Abbildung 7.17: Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K,  $CDCl_3$ ) mit poly-88-u LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #5\_15% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=104.1$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=105.1$  Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #6\_15% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=103.5$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=104.6$  Hz.

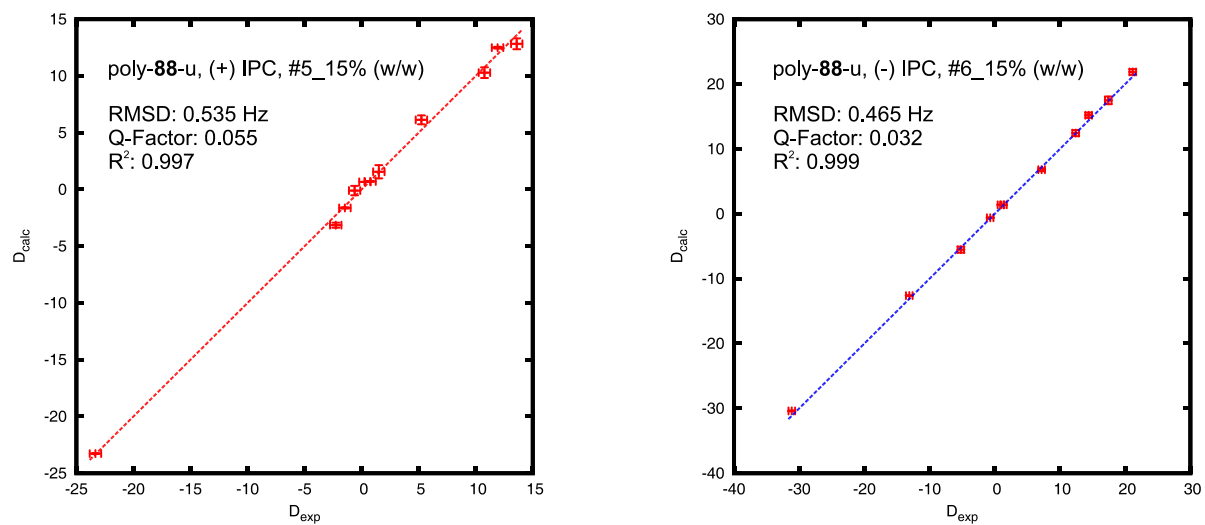


Abbildung 7.18: Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{exp}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{calc}$  für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Val-dec poly-88-u.

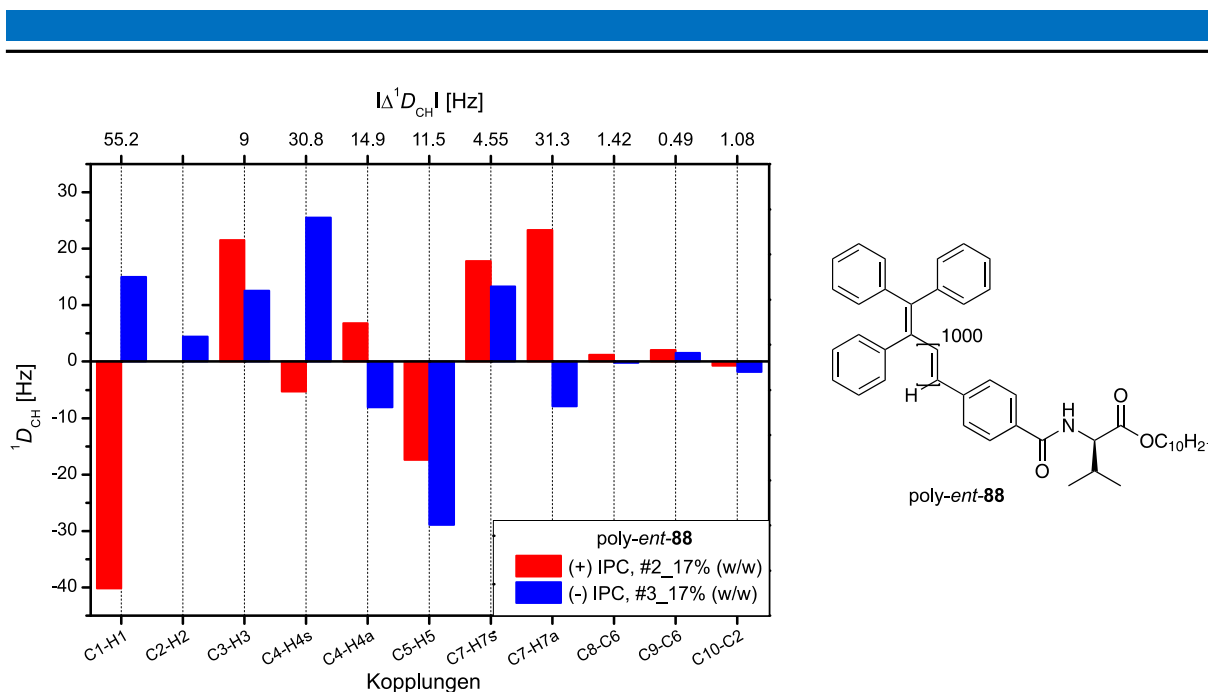


Abbildung 7.19: Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K,  $CDCl_3$ ) mit poly-ent-88 LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #2\_17% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=134.4$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=135.1$  Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #3\_17% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=118.5$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=119.3$  Hz.

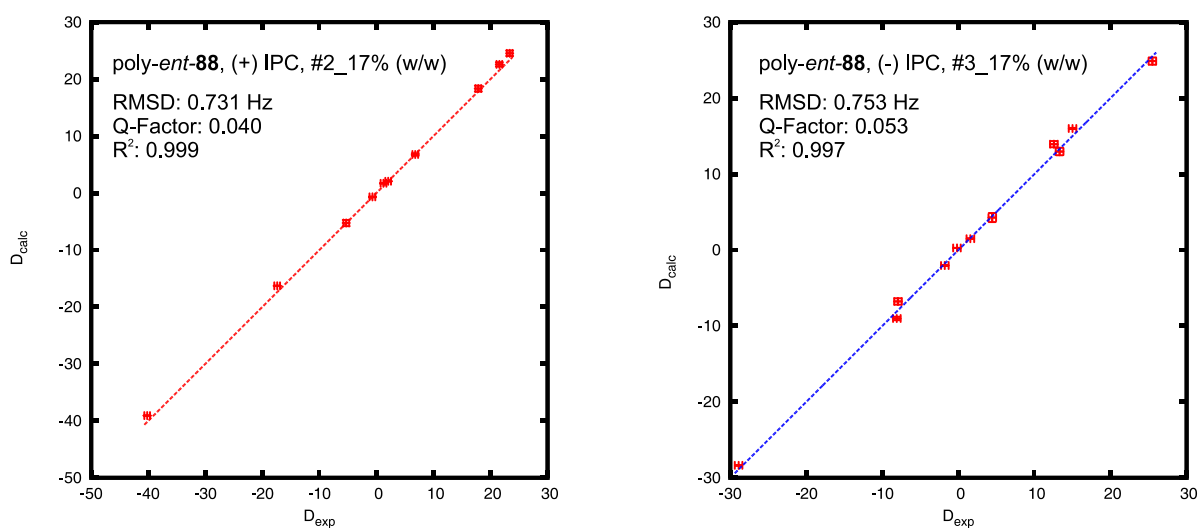


Abbildung 7.20: Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{exp}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{calc}$  für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Val-dec poly-ent-88.

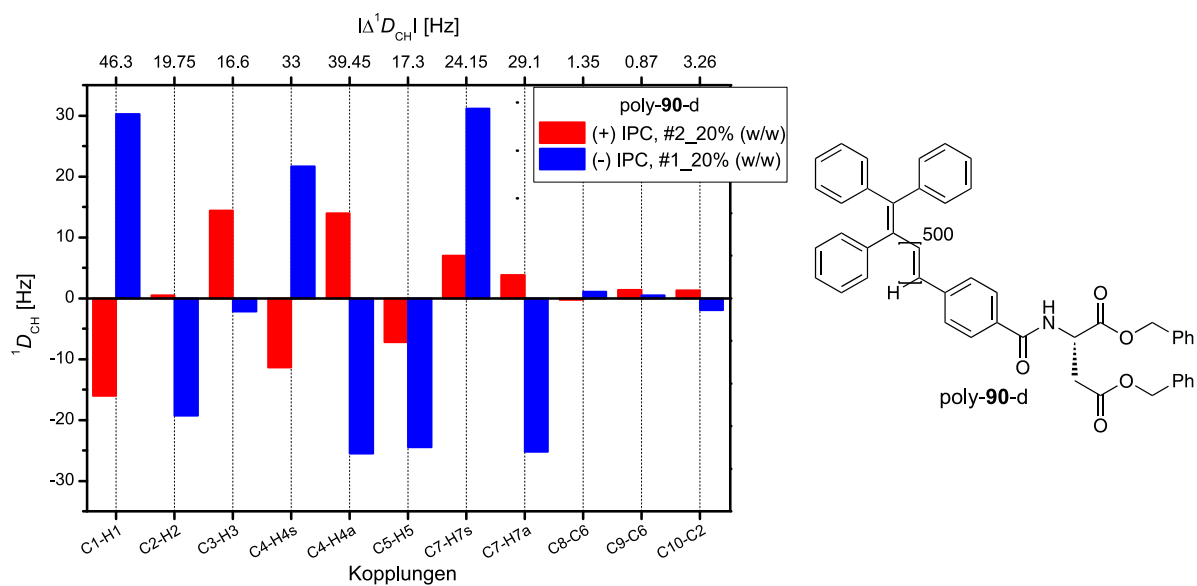


Abbildung 7.21: Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K,  $CDCl_3$ ) mit poly-90-d LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #2\_20% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=302.2$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=302.2$  Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #1\_20% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=385.2$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=385.2$  Hz.

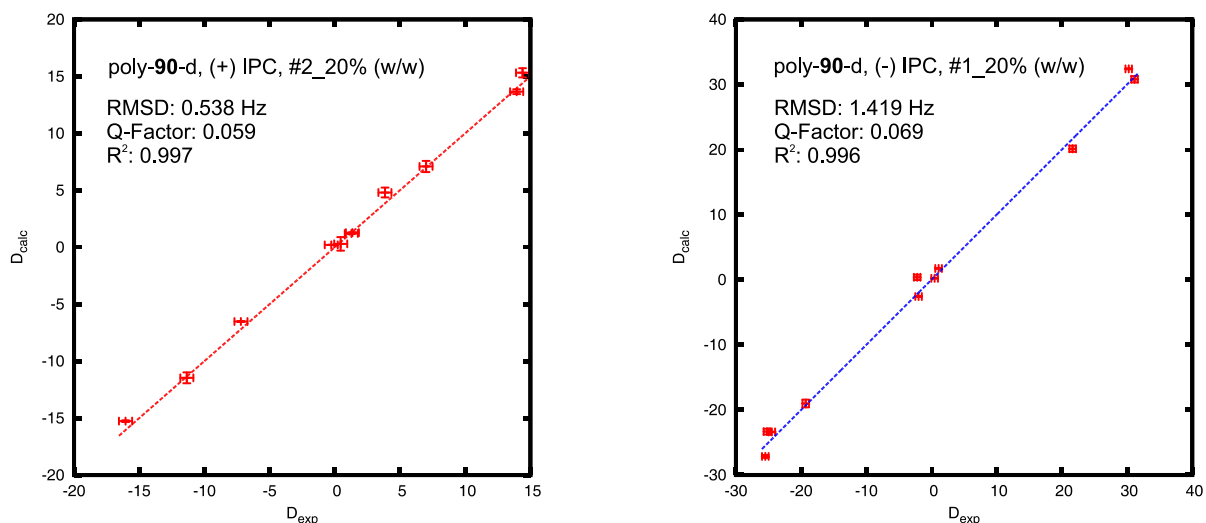


Abbildung 7.22: Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{exp}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{calc}$  für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Asp-Bn<sub>2</sub> poly-90-d.

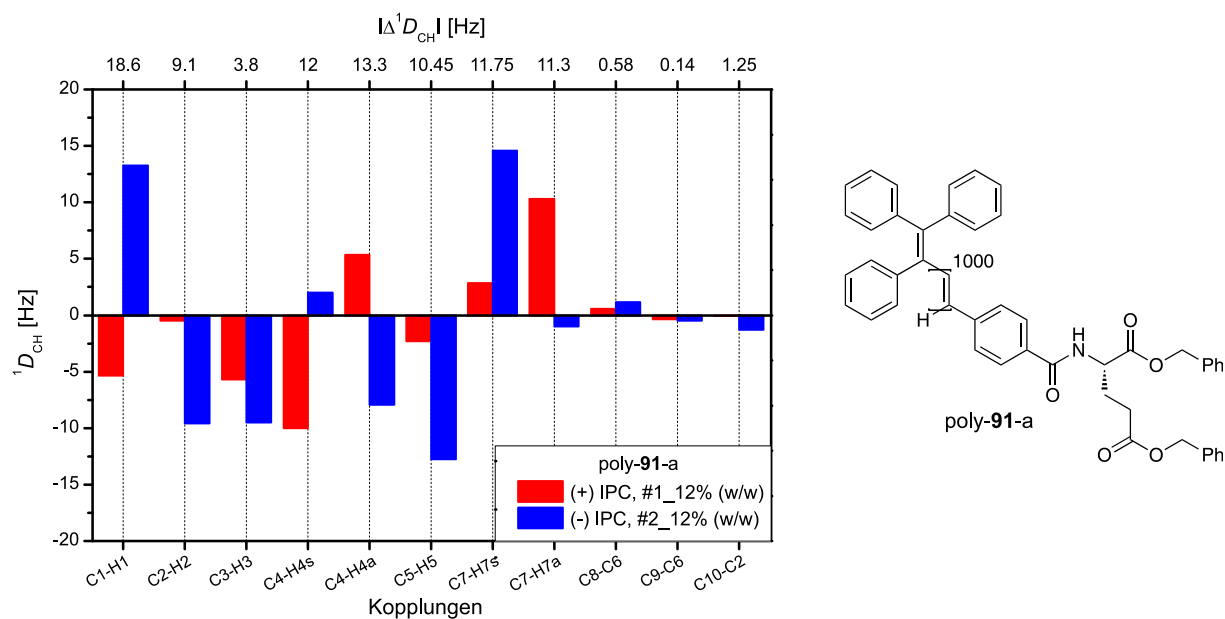


Abbildung 7.23: Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K,  $CDCl_3$ ) mit poly-91-a LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #1\_12% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=162.6$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=162.6$  Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #2\_12% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=160.3$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=160.2$  Hz.

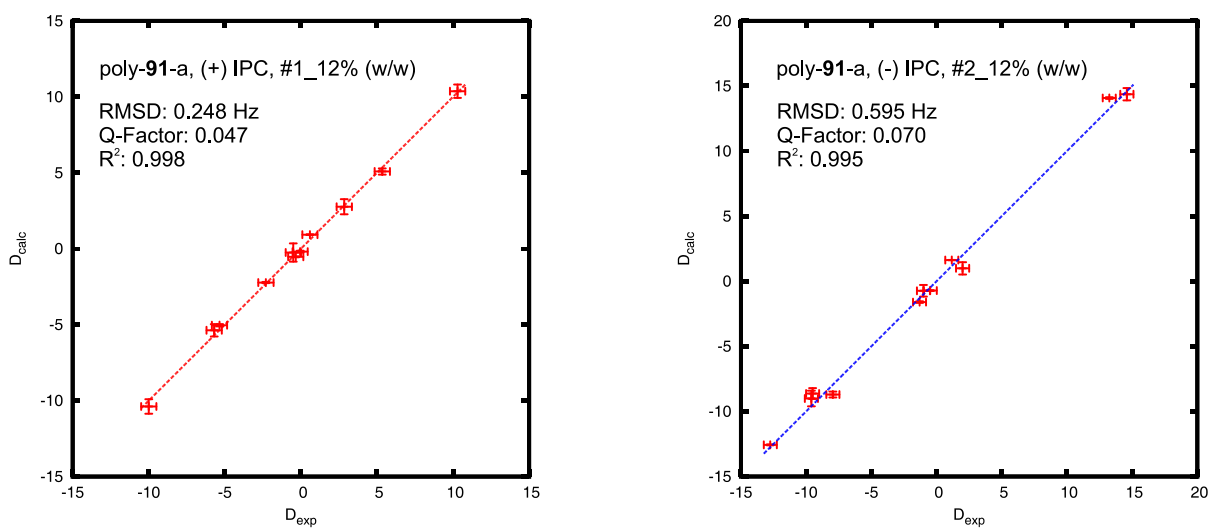


Abbildung 7.24: Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{exp}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{calc}$  für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Glu-Bn<sub>2</sub> poly-91-a.

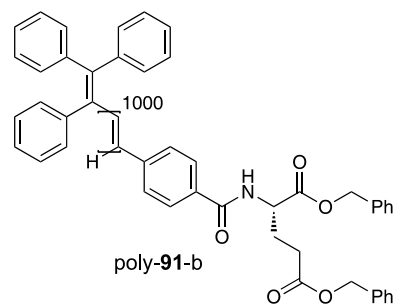
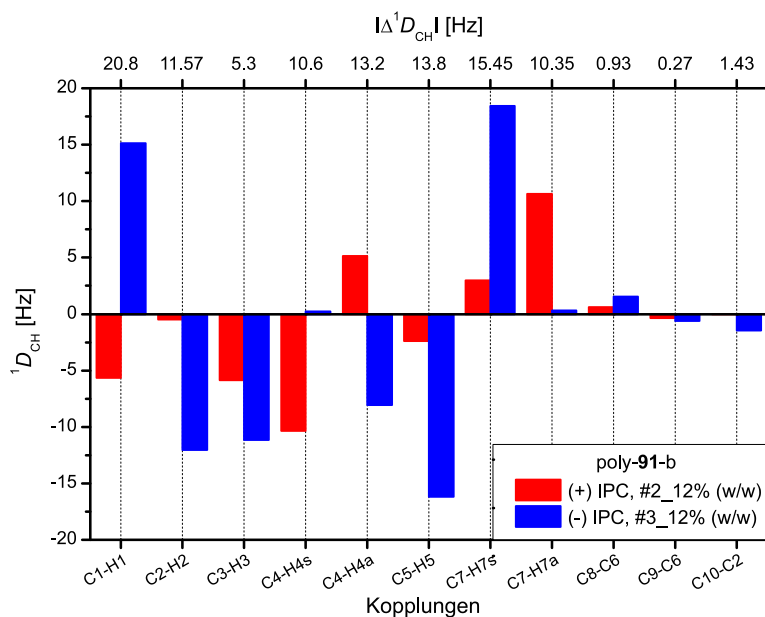


Abbildung 7.25: Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ) mit poly-91-b LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #2\_12% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(\text{vor CLIP})}=162.6$  Hz und  $\Delta v_{Q(\text{nach CLIP})}=162.1$  Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #3\_12% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(\text{vor CLIP})}=161.0$  Hz und  $\Delta v_{Q(\text{nach CLIP})}=161.1$  Hz.

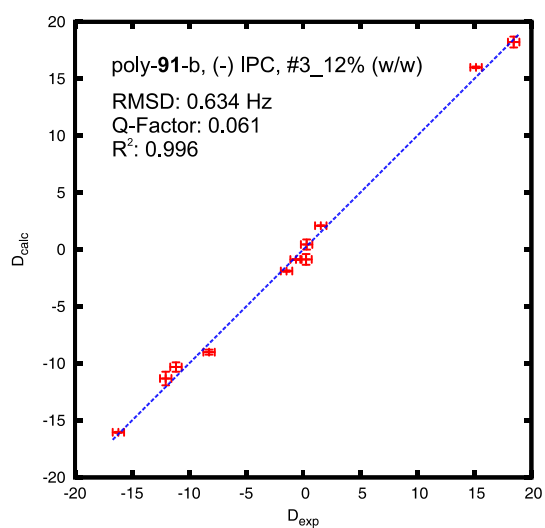
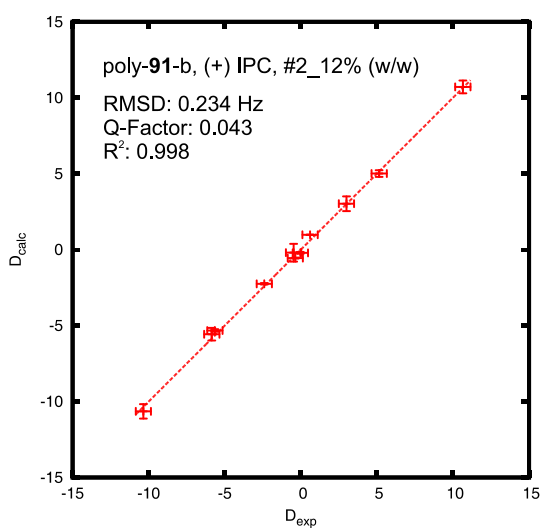


Abbildung 7.26: Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{\text{exp}}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{\text{calc}}$  für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Glu-Bn<sub>2</sub> poly-91-b.



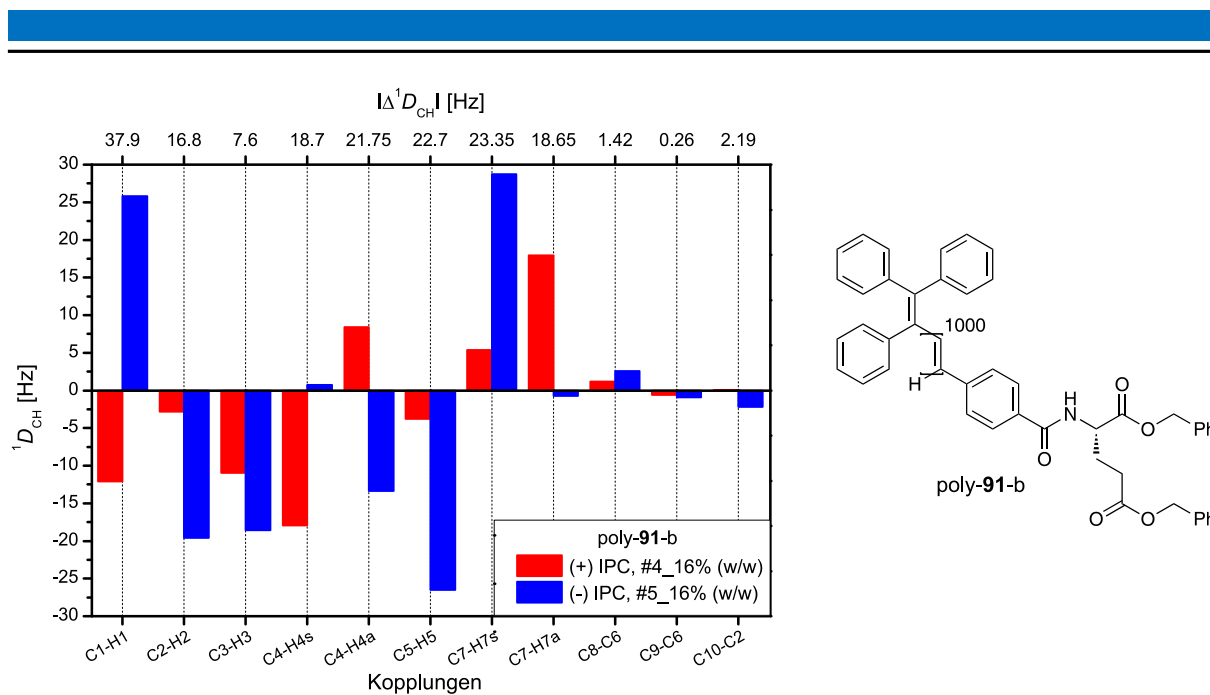


Abbildung 7.27: Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K,  $CDCl_3$ ) mit poly-91-b LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #4\_16% (w/w) mit  $\Delta V_{Q(vor\ CLIP)}=250.8$  Hz und  $\Delta V_{Q(nach\ CLIP)}=250.8$  Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #5\_16% (w/w) mit  $\Delta V_{Q(vor\ CLIP)}=246.8$  Hz und  $\Delta V_{Q(nach\ CLIP)}=246.6$  Hz.

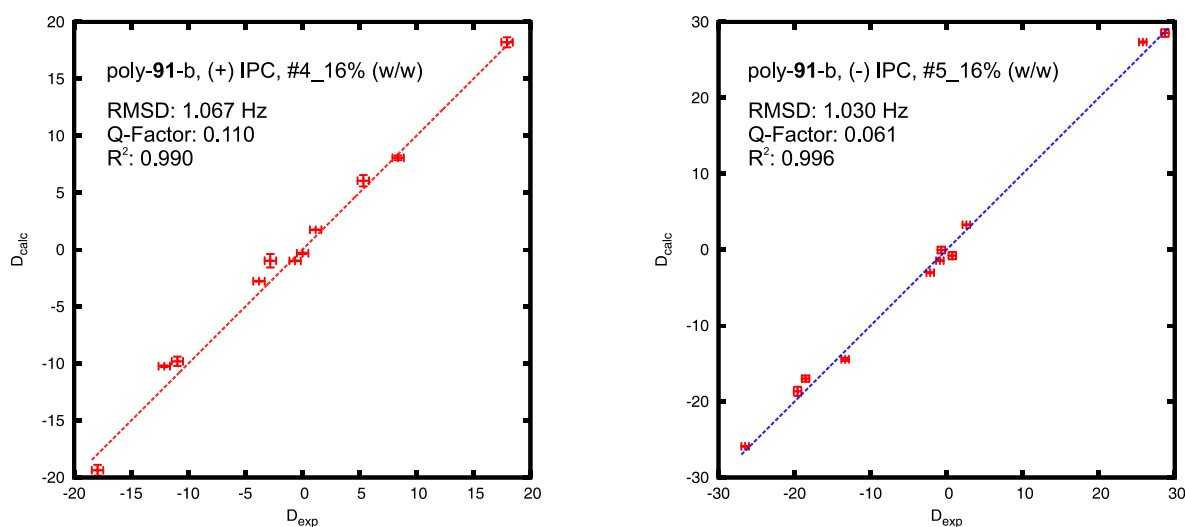


Abbildung 7.28: Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{exp}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{calc}$  für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Glu-Bn<sub>2</sub> poly-91-b.

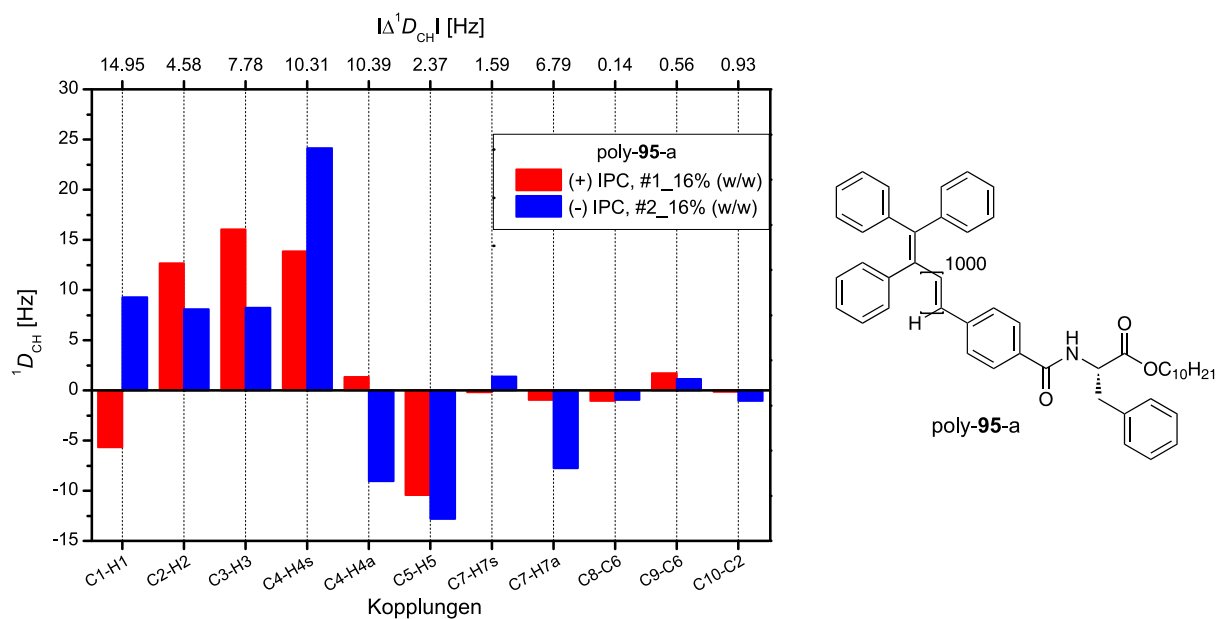


Abbildung 7.29: Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K,  $CDCl_3$ ) mit poly-95-a LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #1\_16% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=88.3$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=88.3$  Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #2\_16% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=98.6$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=98.6$  Hz.

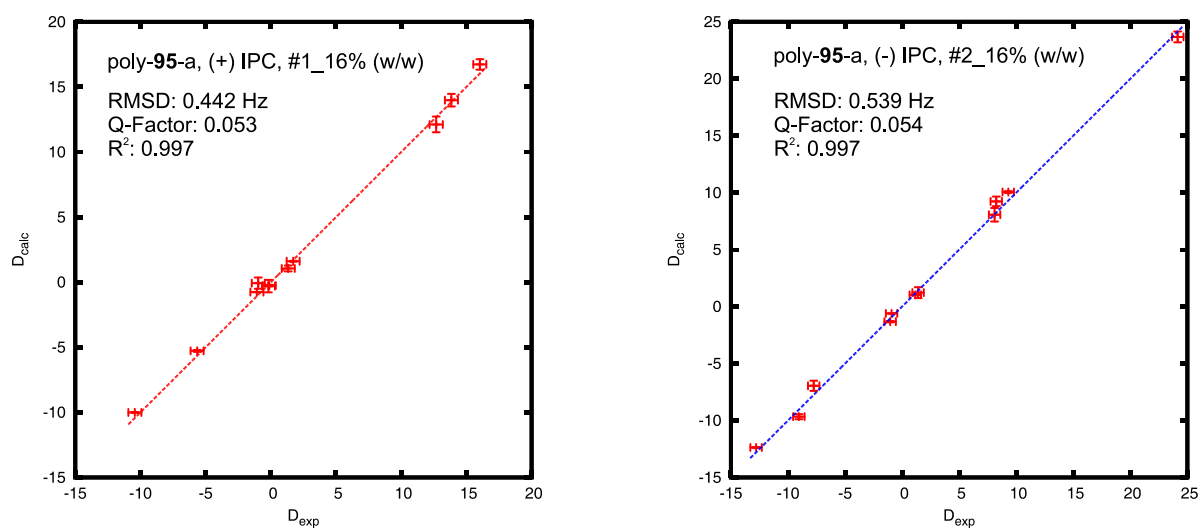


Abbildung 7.30: Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{exp}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{calc}$  für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Phe-dec poly-95-a.

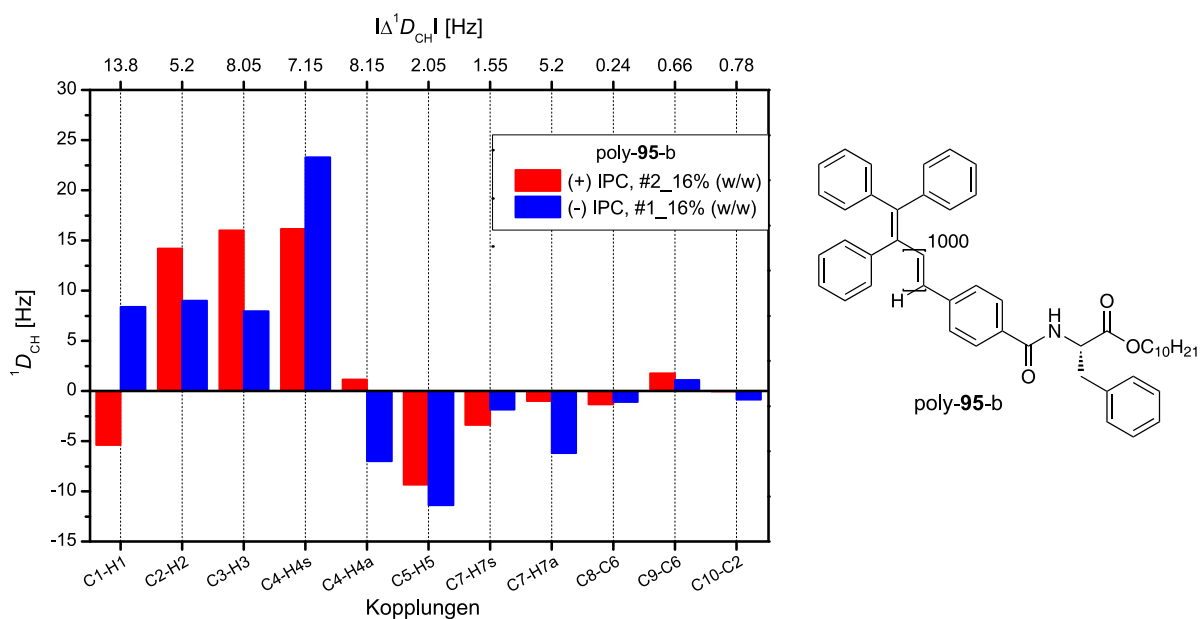


Abbildung 7.31: Extrahierten RDCs aus CLIP-HSQC Spektren (500 MHz, 300 K,  $CDCl_3$ ) mit poly-95-b LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #2\_16% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=107.8$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=107.7$  Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #1\_16% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=113.8$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=113.8$  Hz.

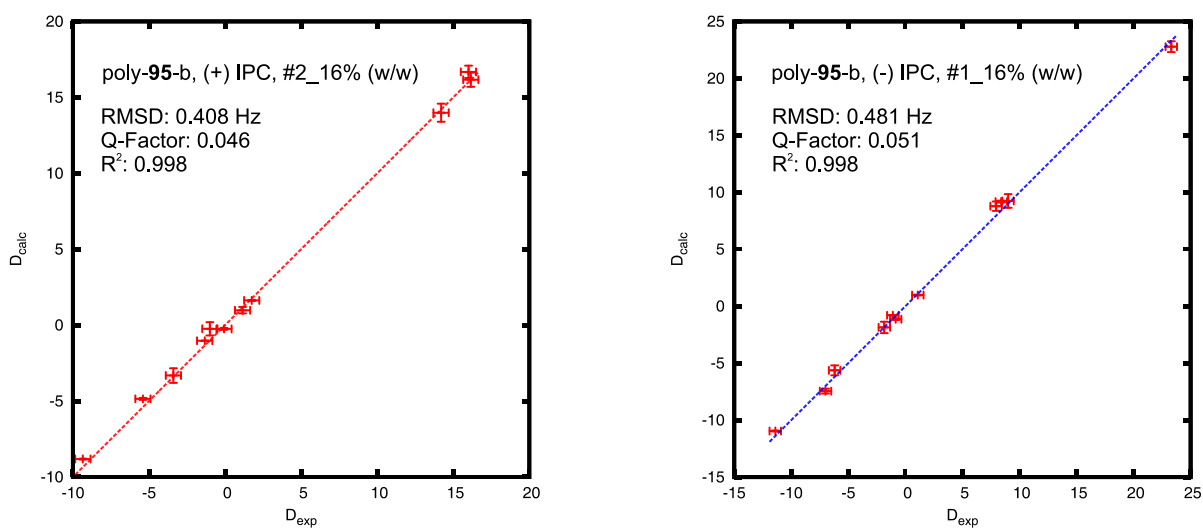


Abbildung 7.32: Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{exp}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{calc}$  für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Phe-dec poly-95-b.

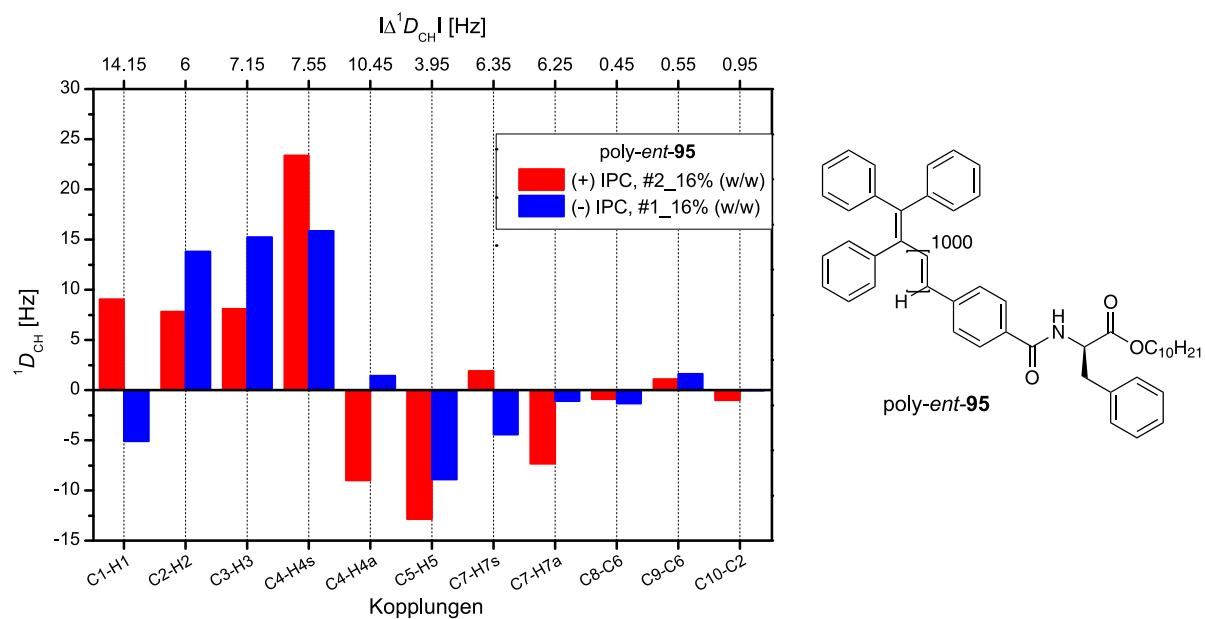


Abbildung 7.33: Extrahierte RDCs aus CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz, 300 K,  $CDCl_3$ ) mit poly-ent-95 LLC-Phasen. Rote Balken: (+) IPC, #2\_16% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=96.2$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=96.1$  Hz. Blaue Balken: (-) IPC, #1\_16% (w/w) mit  $\Delta v_{Q(vor\ CLIP)}=107.2$  Hz und  $\Delta v_{Q(nach\ CLIP)}=107.2$  Hz.

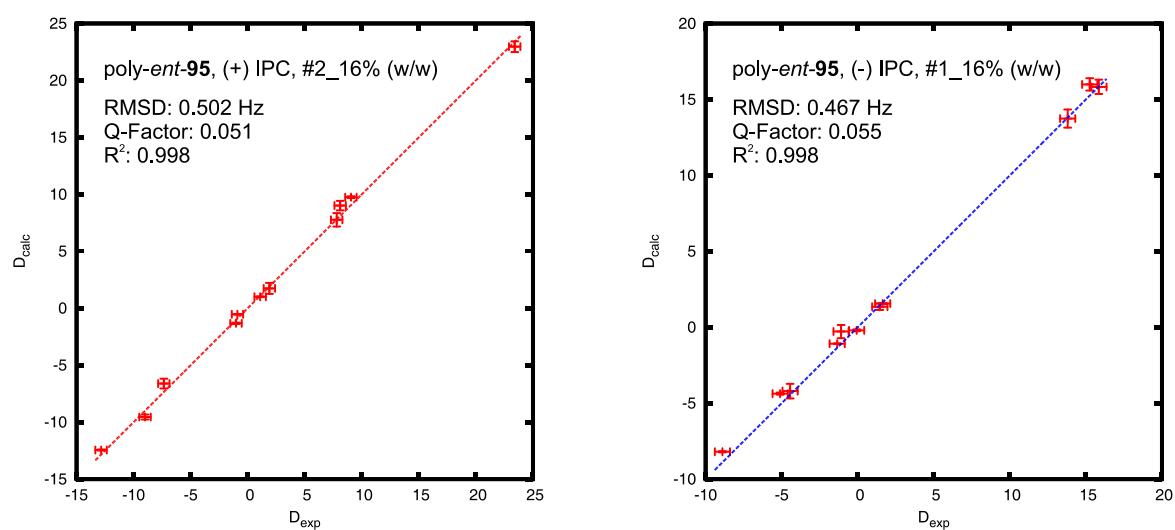


Abbildung 7.34: Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{exp}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{calc}$  für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von PPA-Phe-dec poly-ent-95.

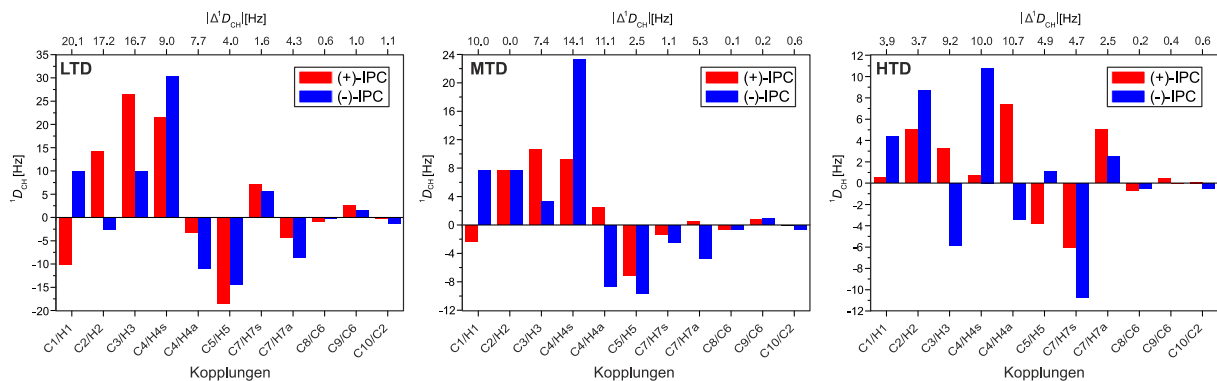


Abbildung 7.35: Balkendiagramme entnommen aus Lit<sup>[11]</sup>. Kopplungen von (+)-IPC in einer LLC-Phase von PPA-L-Phe (rot, k-poly-**95**<sup>[10]</sup>, 16.1% (w/w);  $\Delta v_Q(\text{LTD}, 288 \text{ K}) = 92 \text{ Hz}$ ;  $\Delta v_Q(\text{MTD}, 303 \text{ K}) = 31 \text{ Hz}$ ;  $\Delta v_Q(\text{HTD}, 316 \text{ K}) = 23 \text{ Hz}$ ) und (-) IPC in einer LLC-Phase von PPA-L-Phe (blau, k-poly-**95**<sup>[10]</sup>, 19.8% (w/w);  $\Delta v_Q(\text{LTD}, 274 \text{ K}) = 142 \text{ Hz}$ ;  $\Delta v_Q(\text{MTD}, 297 \text{ K}) = 51 \text{ Hz}$ ;  $\Delta v_Q(\text{HTD}, 312 \text{ K}) = 39 \text{ Hz}$ ). Die Kopplungen von (+) IPC wurden jeweils auf das Verhältnis der Quadrupolaufspaltungen normiert. Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben.

---

### 7.3 Literaturverzeichnis

- [1] D. Voet, J. G. Voet, C. W. Pratt, *Fundamentals of Biochemistry*, Wiley, New York, **1999**.
- [2] aE. Yashima, K. Maeda, H. Iida, Y. Furusho, K. Nagai, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6102-6211; bF. Freire, E. Quinoa, R. Riguera, *Chem Rev* **2016**, *116*, 1242-1271.
- [3] aZ. Tang, H. Iida, H.-Y. Hu, E. Yashima, *ACS Macro Letters* **2012**, *1*, 261-265; bG. M. Miyake, H. Iida, H.-Y. Hu, Z. Tang, E. Y. X. Chen, E. Yashima, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, *49*, 5192-5198; cL. Liu, Q. Long, T. Aoki, G. Zhang, T. Kaneko, M. Teraguchi, C. Zhang, Y. Wang, *Chirality* **2015**, *27*, 454-458.
- [4] K. Ariga, G. J. Richards, S. Ishihara, H. Izawa, J. P. Hill, *Sensors* **2010**, *10*.
- [5] aE. Yashima, S. Huang, Y. Okamoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1811-1812; bJ. Shen, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1094-1138; cK. Zhou, L. Tong, J. Deng, W. Yang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 781-789.
- [6] K. Okoshi, K. Sakajiri, J. Kumaki, E. Yashima, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4061-4064.
- [7] E. Kreiter, Bachelor thesis, TU-Darmstadt **2013**.
- [8] J. v. Irmer, Bachelor thesis, TU-Darmstadt **2013**.
- [9] N.-C. Meyer, A. Krupp, V. Schmidts, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8334-8338.
- [10] A. Krupp, M. Reggelin, *Magn. Reson. Chem.* **2012**, *50*, S45-S52.
- [11] A. Krupp, Dissertation thesis, TU-Darmstadt **2015**.
- [12] G. M. G. Natta, P. Corradini, *Att. accad. nazl. Lincei Rend. Classe sci. fis. mat. e. nat* **1958**, *25*, 3-12.
- [13] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1974**, *12*, 11-20.
- [14] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578-580.
- [15] "The Nobel Prize in Chemistry 2000". Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. 22 Mar 2017.  
<[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/)>
- [16] M. Casado, A. Fazal, L. Oro, *Arab J Sci Eng* **2013**, *38*, 1631-1646.
- [17] Z. Ke, S. Abe, T. Ueno, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7926-7941.

- 
- [18] T. Masuda, N. Sasaki, T. Higashimura, *Macromolecules* **1975**, *8*, 717-721.
- [19] aT. Masuda, T. Higashimura, *Adv. Polym. Sci.* **1987**, *81*, 121-165; bC. I. Simionescu, V. Percec, *Prog. Polym. Sci.* **1982**, *8*, 133-214.
- [20] M. G. Mayershofer, O. Nuyken, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 5723-5747.
- [21] M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 1044-1058.
- [22] J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 745-754.
- [23] Y. Hu, T. Shimizu, K. Hattori, M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 861-868.
- [24] T. Masuda, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 165-180.
- [25] T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, K. Takada, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7473-7474.
- [26] K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B. D. Freeman, I. Pinnau, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 721-798.
- [27] T. Masuda, *Polymer Reviews* **2017**, *57*, 1-14.
- [28] T. Sakaguchi, T. Tsuzuki, T. Masuda, T. Hashimoto, *Polymer* **2014**, *55*, 1977-1983.
- [29] G. Kwak, M. Minakuchi, T. Sakaguchi, T. Masuda, M. Fujiki, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2743-2746.
- [30] C. C. W. Law, J. W. Y. Lam, A. Qin, Y. Dong, H. S. Kwok, B. Z. Tang, *Polymer* **2006**, *47*, 6642-6651.
- [31] C.-H. Huang, S.-H. Yang, K.-B. Chen, C.-S. Hsu, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 519-531.
- [32] T. Muroga, T. Sakaguchi, T. Hashimoto, *Polymer* **2012**, *53*, 4380-4387.
- [33] B. A. San Jose, K. Akagi, *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 5144-5161.
- [34] H. Balcar, P. Topka, J. Sedláček, J. Zedník, J. Čejka, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 2593-2599.
- [35] G. Floros, N. Saragas, P. Paraskevopoulou, I. Choinopoulos, S. Koinis, N. Psaroudakis, M. Pitsikalis, K. Mertis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *289*, 76-81.
- [36] F. Ciardelli, S. Lanzillo, O. Pieroni, *Macromolecules* **1974**, *7*, 174-179.

- 
- [37] T. Katsumata, M. Shiotsuki, F. Sanda, X. Sauvage, L. Delaude, T. Masuda, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, 210, 1891-1902.
- [38] W. Buchowicz, W. Wojtczak, A. Pietrzykowski, A. Lupa, L. B. Jerzykiewicz, A. Makal, K. Woźniak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 648-656.
- [39] S. O. Ojwach, I. A. Guzei, J. Darkwa, S. F. Mapolie, *Polyhedron* **2007**, 26, 851-861.
- [40] A. Nakazato, I. Saeed, T. Katsumata, M. Shiotsuki, T. Masuda, J. Zednik, J. Vohlidal, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, 43, 4530-4536.
- [41] aA. Furlani, C. Napoletano, M. V. Russo, W. J. Feast, *Polym. Bull.* **1986**, 16, 311-317; bK. K. L. Cheuk, J. W. Y. Lam, L. M. Lai, Y. Dong, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2003**, 36, 9752-9762; cH. Jia, Y. Shi, L. Ma, X. Gao, Y. Wang, Y. Zang, J. Peng, T. Aoki, M. Teraguchi, T. Kaneko, T. Masuda, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2016**, 54, 2346-2351.
- [42] E. Yashima, H. Goto, Y. Okamoto, *Polym J* **1998**, 30, 69-71.
- [43] J. Tabei, M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Macromolecules* **2005**, 38, 5860-5867.
- [44] Y. Shirakawa, Y. Suzuki, K. Terada, M. Shiotsuki, T. Masuda, F. Sanda, *Macromolecules* **2010**, 43, 5575-5581.
- [45] J. Deng, J. Tabei, M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Macromolecules* **2004**, 37, 5538-5543.
- [46] K. Kanki, A. Nakazato, R. Nomura, F. Sanda, T. Masuda, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, 42, 2100-2105.
- [47] R. J. Kern, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1969**, 7, 621-631.
- [48] A. Furlani, C. Napoletano, M. V. Russo, A. Camus, N. Marsich, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1989**, 27, 75-86.
- [49] M. Tabata, W. Yang, K. Yokota, *Polym J* **1990**, 22, 1105-1107.
- [50] W. Yang, M. Tabata, S. Kobayashi, K. Yokota, A. Shimizu, *Polym J* **1991**, 23, 1135-1138.
- [51] E. Yashima, T. Matsushima, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11596-11597.
- [52] Y. Kishimoto, P. Eckerle, T. Miyatake, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12131-12132.



- 
- [53] aI. Saeed, M. Shiotsuki, T. Masuda, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8567-8573; bA. Nakazato, I. Saeed, M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Macromolecules* **2004**, *37*, 4044-4047; cM. Miyake, Y. Misumi, T. Masuda, *Macromolecules* **2000**, *33*, 6636-6639.
- [54] M. Shiotsuki, N. Onishi, F. Sanda, T. Masuda, *Polym J* **2011**, *43*, 51-57.
- [55] N. Onishi, M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Macromolecules* **2009**, *42*, 4071-4076.
- [56] I. Saeed, M. Shiotsuki, T. Masuda, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8977-8981.
- [57] M. V. Jiménez, J. J. Pérez-Torrente, M. I. Bartolomé, E. Vispe, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8146-8156.
- [58] Y. Misumi, K. Kanki, M. Miyake, T. Masuda, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 2239-2244.
- [59] O. W. Webster, *Science* **1991**, *251*, 887-893.
- [60] N. Onishi, M. Shiotsuki, T. Masuda, N. Sano, F. Sanda, *Organometallics* **2013**, *32*, 846-853.
- [61] Y. Kishimoto, P. Eckerle, T. Miyatake, M. Kainosho, A. Ono, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12035-12044.
- [62] Z. Doležal, R. Kubinec, J. Sedláček, V. Pacáková, J. Vohlídal, *J. Sep. Sci.* **2007**, *30*, 731-739.
- [63] T. Fukushima, H. Kimura, K. Tsuchihara, *Macromolecules* **2009**, *42*, 8619-8626.
- [64] R. Nonokawa, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1278-1283.
- [65] R. Kakuchi, T. Kodama, R. Shimada, Y. Tago, R. Sakai, T. Satoh, T. Kakuchi, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3892-3897.
- [66] T. Fujii, M. Shiotsuki, Y. Inai, F. Sanda, T. Masuda, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7079-7088.
- [67] R. Liu, F. Sanda, T. Masuda, *Polymer* **2007**, *48*, 6510-6518.
- [68] H. Zhao, W. Z. Yuan, J. Mei, L. Tang, X. Q. Liu, J. M. Yan, X. Y. Shen, J. Z. Sun, A. Qin, B. Z. Tang, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 4995-5005.
- [69] W. Z. Yuan, J. Z. Sun, J. Z. Liu, Y. Dong, Z. Li, H. P. Xu, A. Qin, M. Häussler, J. K. Jin, Q. Zheng, B. Z. Tang, *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 8896-8905.

- 
- [70] J. Qu, T. Katsumata, M. Satoh, J. Wada, J. Igarashi, K. Mizoguchi, T. Masuda, *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 7965-7973.
- [71] S. Muench, A. Wild, C. Friebe, B. Häupler, T. Janoschka, U. S. Schubert, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9438-9484.
- [72] F. Ciardelli, E. Benedetti, O. Pieroni, *Die Makromolekulare Chemie* **1967**, *103*, 1-18.
- [73] S.-i. Sakurai, K. Okoshi, J. Kumaki, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1245-1248.
- [74] aF. Sanda, M. Shiotsuki, T. Masuda, *Macromol. Symp.* **2015**, *350*, 67-75; bM. Shiotsuki, S. Kumazawa, N. Onishi, F. Sanda, *J Polym Sci Pol Chem* **2011**, *49*, 4921-4925.
- [75] aM. Tabata, T. Sone, Y. Sadahiro, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 265-282; bY. Mawatari, Y. Yoshida, A. Motoshige, R. Motoshige, T. Sasaki, M. Tabata, *Eur. Polym. J.* **2014**, *57*, 213-220.
- [76] R. Motoshige, Y. Mawatari, A. Motoshige, Y. Yoshida, T. Sasaki, H. Yoshimizu, T. Suzuki, Y. Tsujita, M. Tabata, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2014**, *52*, 752-759.
- [77] Y. Yoshida, Y. Mawatari, A. Motoshige, R. Motodshige, T. Hiraoki, M. Tabata, *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 2982-2988.
- [78] S. Leiras, F. Freire, J. M. Seco, E. Quinoa, R. Riguera, *Chemical Science* **2013**, *4*, 2735-2743.
- [79] F. Freire, J. M. Seco, E. Quinoa, R. Riguera, *Angew Chem Int Ed Engl* **2011**, *50*, 11692-11696.
- [80] aR. Rodriguez, E. Quinoa, R. Riguera, F. Freire, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9620-9628; bJ. Bergueiro, F. Freire, E. P. Wendler, J. M. Seco, E. Quinoa, R. Riguera, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2170-2176; cS. Li, K. Liu, G. Kuang, T. Masuda, A. Zhang, *Macromolecules* **2014**, *47*, 3288-3296.
- [81] S.-i. Sakurai, K. Okoshi, J. Kumaki, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5650-5651.
- [82] S. Wang, X. Feng, Z. Zhao, J. Zhang, X. Wan, *Macromolecules* **2016**, *49*, 8407-8417.
- [83] J. Tabei, R. Nomura, T. Masuda, *Macromolecules* **2003**, *36*, 573-577.
- [84] B. S. Li, K. K. L. Cheuk, L. Ling, J. Chen, X. Xiao, C. Bai, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2003**, *36*, 77-85.

- 
- [85] M. M. Green, M. P. Reidy, R. D. Johnson, G. Darling, D. J. O'Leary, G. Willson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6452-6454.
- [86] M. M. Green, B. A. Garetz, B. Munoz, H. Chang, S. Hoke, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4181-4182.
- [87] Streng genommen handelt es sich bei dem Polymer poly-54-co-55 nicht um ein Beispiel des "Majority Rule" Phänomens, da die Wiederholungseinheiten konstitutionell verschieden sind. Der Unterschied durch die Acylgruppe wird an dieser Stelle jedoch vernachlässigt.
- [88] S. Kobayashi, K. Morino, E. Yashima, *Chem. Commun.* **2007**, 2351-2353.
- [89] E. Yashima, T. Matsushima, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6345-6359.
- [90] aE. Yashima, K. Maeda, Y. Okamoto, *Nature* **1999**, *399*, 449-451; bK. Maeda, K. Morino, Y. Okamoto, T. Sato, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4329-4342.
- [91] H. Onouchi, K. Maeda, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7441-7442.
- [92] H. Onouchi, D. Kashiwagi, K. Hayashi, K. Maeda, E. Yashima, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5495-5503.
- [93] T. Hasegawa, K. Maeda, H. Ishiguro, E. Yashima, *Polym. J* **2006**, *38*, 912-919.
- [94] K. Hashimoto, K. Shimomura, K. Maeda, T. Ikai, S. Kanoh, *Polym. Prep. Jpn.* **2013**, *62*, 2639-2640.
- [95] E. Yashima, N. Ousaka, D. Taura, K. Shimomura, T. Ikai, K. Maeda, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13752-13990.
- [96] T. Aoki, T. Kaneko, N. Maruyama, A. Sumi, M. Takahashi, T. Sato, M. Teraguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6346-6347.
- [97] M. Teraguchi, D. Tanioka, T. Kaneko, T. Aoki, *ACS Macro Letters* **2012**, *1*, 1258-1261.
- [98] Y. Zang, K. Nakao, H. Yotsuyanagi, T. Aoki, T. Namikoshi, T. Tsutsuba, M. Teraguchi, T. Kaneko, *Polymer* **2013**, *54*, 1729-1733.
- [99] T. Nishimura, Y. Ichikawa, T. Hayashi, N. Onishi, M. Shiotsuki, T. Masuda, *Organometallics* **2009**, *28*, 4890-4893.
- [100] L. Liu, G. Zhang, T. Aoki, Y. Wang, T. Kaneko, M. Teraguchi, C. Zhang, H. Dong, *ACS Macro Letters* **2016**, *5*, 1381-1385.
- [101] K. Akagi, G. Piao, S. Kaneko, K. Sakamaki, H. Shirakawa, M. Kyotani, *Science* **1998**, *282*, 1683-1686.

- 
- [102] K. Akagi, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5354-5401.
- [103] B. Zhao, J. Deng, J. Deng, *ACS Macro Letters* **2017**, 6, 6-10.
- [104] M. Grätzel, K. Kalyanasundaram, *Kinetics and Catalysis in Microheterogeneous Systems*, Marcel Dekker, New York, **1991**.
- [105] M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley, New York, **1989**.
- [106] D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, VCH, Weinheim, **1992**.
- [107] T. Dwars, E. Paetzold, G. Oehme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7174-7199.
- [108] F. M. Menger, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 111-117.
- [109] E. J. Fendler, J. H. Fendler, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1970**, 8, 271-406.
- [110] G. La Sorella, G. Strukul, A. Scarso, *Green Chem.* **2015**, 17, 644-683.
- [111] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**.
- [112] D. C. Rideout, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7816-7817.
- [113] F. Reinitzer, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **1888**, 9, 421-441.
- [114] H.-G. Elias, *Makromoleküle, Band 2: Physikalische Strukturen und Eigenschaften*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [115] H. Stegemeyer, *Lyotrope Flüssigkristalle. Grundlagen - Entwicklung - Anwendung*, Steinkopff Verlag, Darmstadt, **1999**.
- [116] R. Parthasarathy, D. J. Houpt, D. B. Dupre, *Liq. Cryst.* **1988**, 3, 1073-1086.
- [117] M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer Physics*, Oxford University Press, **2003**.
- [118] V. Zwetkoff, *Acta physicochim. URSS.* **1942**, 132.
- [119] R. R. Ernst, W. A. Anderson, *Rev. Sci. Instrum.* **1966**, 37, 93-102.
- [120] H. Kessler, M. Gehrke, C. Griesinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 490-536.
- [121] R. E. Hurd, *J. Magn. Reson. (1969)* **1990**, 87, 422-428.
- [122] L. Braunschweiler, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson. (1969)* **1983**, 53, 521-528.
- [123] A. G. Palmer Iii, J. Cavanagh, P. E. Wright, M. Rance, *J. Magn. Reson. (1969)* **1991**, 93, 151-170.
- [124] A. Bax, M. F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2093-2094.

- 
- [125] A. Bax, R. Freeman, S. P. Kempell, *J. Magn. Reson.* (1969) **1980**, 41, 349-353.
- [126] B. Reif, M. Köck, R. Kerssebaum, H. Kang, W. Fenical, C. Griesinger, *J. Magn. Reson. Series A* **1996**, 118, 282-285.
- [127] M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 11-15.
- [128] F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 5250-5251.
- [129] J. Keeler, *Understanding NMR-Spektroskopie*, Wiley, **2005**.
- [130] G. Kummerlöwe, B. Luy, *Trends Anal. Chem.* **2009**, 28, 483-493.
- [131] J. Courtieu, J. P. Bayle, B. M. Fung, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1994**, 26, 141-169.
- [132] W. L. Meerts, C. A. de Lange, A. C. J. Weber, E. E. Burnell, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 441, 342-346.
- [133] aH.-J. Sass, G. Musco, S. J. Stahl, P. T. Wingfield, S. Grzesiek, *J. Biomol. NMR* **2000**, 18, 303-309; bR. Tycko, F. J. Blanco, Y. Ishii, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9340-9341; cB. Luy, K. Kobzar, H. Kessler, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1112-1115; dS. Meier, D. Häussinger, S. Grzesiek, *J. Biomol. NMR* **2002**, 24, 351-356; eB. Luy, K. Kobzar, S. Knör, J. Furrer, D. Heckmann, H. Kessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6459-6465; fJ. C. Freudenberger, P. Spiteller, R. Bauer, H. Kessler, B. Luy, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14690-14691; gP. Haberz, J. Farjon, C. Griesinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 427-429; hU. Eliav, G. Navon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15956-15957; iG. Kummerlowe, S. Knor, A. O. Frank, T. Paululat, H. Kessler, B. Luy, *Chem. Commun.* **2008**, 5722-5724; jG. Kummerlöwe, M. U. Kiran, B. Luy, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12192-12195; kA. Krupp, Diploma thesis, TU-Darmstadt **2010**; lP. Kaden, J. C. Freudenberger, B. Luy, *Magn. Reson. Chem.* **2012**, 50, S22-S28; mT. Montag, C. M. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 2271-2274; nC. Merle, G. Kummerlöwe, J. C. Freudenberger, F. Halbach, W. Stöwer, C. L. v. Gostomski, J. Höpfner, T. Beskers, M. Wilhelm, B. Luy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 10309-10312.
- [134] aH. Wang, M. Eberstadt, E. T. Olejniczak, R. P. Meadows, S. W. Fesik, *J. Biomol. NMR* **1998**, 12, 443-446; bA. Meddour, I. Canet, A. Loewenstein, J. M. Pechine, J. Courtieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9652-9656; cM. Zweckstetter, A. Bax, *J. Biomol. NMR* **2001**, 20, 365-377; dM. R. Hansen, L. Mueller, A. Pardi, *Nat. Struct. Mol. Biol.* **1998**, 5, 1065-1074; eG. M. Clore, M. R. Starich, A. M. Gronenborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10571-10572; fJ. Sass, F. Cordier, A. Hoffmann, M. Rogowski, A. Cousin, J. G. Omichinski, H. Löwen, S. Grzesiek, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2047-2055; gK. Fleming, D. Gray, S. Prasanna, S. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5224-5225; hH. Desvaux, J.-C. P. Gabriel, P. Berthault, F. Camerel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 373-376; iJ.-C. P. Gabriel, F. Camerel, B. J. Lemaire, H. Desvaux, P. Davidson, P. Batail,

---

*Nature* **2001**, 413, 504-508; jC. Aroulanda, M. Sarfati, J. Courtieu, P. Lesot, *Enantiomer* **2001**, 6, 281-287; kC. M. Thiele, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 7403-7413; lJ. Lorieau, L. Yao, A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7536-7537; mS. M. Douglas, J. J. Chou, W. M. Shih, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, 104, 6644-6648; nL. Arnold, A. Marx, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 10342-10346; oA. Marx, C. Thiele, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 254-260; pM. Dama, S. Berger, *Org. Lett.* **2012**, 14, 241-243; qLokesh, N. Suryaprakash, *Chemistry – A European Journal* **2012**, 18, 11560-11563; rLokesh, N. Suryaprakash, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 2049-2051; sH. Singh, M. Shukla, B. J. Rao, K. V. R. Chary, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 11403-11405.

- [135] A. Proskurjakov, Master thesis, TU-Darmstadt **2012**.
- [136] M. F. Noll, Master thesis, TU-Darmstadt **2015**.
- [137] C. M. Thiele, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2008, 5673-5685.
- [138] C. M. Thiele, *Concepts Magn. Reson., Part A* **2007**, 30A, 65-80.
- [139] M. F. Brown, A. A. Nevzorov, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, 158, 281-298.
- [140] P. Trigo-Mouriño, C. Merle, M. R. M. Koos, B. Luy, R. R. Gil, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 7013-7019.
- [141] F. Kramer, M. V. Deshmukh, H. Kessler, S. J. Glaser, *Concepts Magn. Reson., Part A* **2004**, 21A, 10-21.
- [142] aJ. A. Losonczi, M. Andrec, M. W. F. Fischer, J. H. Prestegard, *J. Magn. Reson.* **1999**, 138, 334-342; bS. A. T. William H. Press, William T. Vetterling, Brian P. Flannery, *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*, Cambridge University Press, Cambridge, **2007**.
- [143] M. Zweckstetter, A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3791-3792.
- [144] A. Navarro-Vázquez, *Magn. Reson. Chem.* **2012**, 50, S73-S79.
- [145] V. Schmidts, Dissertation thesis, TU-Darmstadt **2013**.
- [146] V. Schmidts, *Magn. Reson. Chem.* **2017**, 55, 54-60.
- [147] G. Cornilescu, J. L. Marquardt, M. Ottiger, A. Bax, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6836-6837.
- [148] A. Proskurjakov, S. Otto, E. Kreiter, A. Kumar, M. Reggelin, *Poster - Loewe-Soft Control* **2013**.
- [149] Vergleiche hierzu die Experimente mit den Laborjournalnummern AP-EK-011, AP-105, AP-106 und AP-107.



- 
- [150] Die Versuchsdurchführungen und die Ergebnisse sind unter den Laborjournalnummern AP-116, AP-117 und AP-118 zu finden.
- [151] M. Isomura, Y. Misumi, T. Masuda, *Polym. Bull.* **2000**, 45, 335-339.
- [152] Unveröffentlichte Ergebnisse von Kai Wolf.
- [153] E. Kreiter, Master thesis, TU-Darmstadt **2015**.
- [154] Y. Misumi, T. Masuda, *Macromolecules* **1998**, 31, 7572-7573.
- [155] Unveröffentlichte Ergebnisse. Die Versuchsdurchführung und die Ergebnisse sind unter der Laborjournalnummer AP-490 zu finden.
- [156] Unveröffentlichte Ergebnisse der Rh/Et<sub>3</sub>N initiierten Polymerisation von PA-Phe-dec durch Kai Wolf.
- [157] Unveröffentlichte Ergebnisse der Rh/Et<sub>3</sub>N initiierten Polymerisation von PA-Phe-dec durch Markus Noll.
- [158] Geplante Dissertation von Markus Noll, TU-Darmstadt
- [159] R. H. Mazur, *Can. J. Chem.* **1962**, 40, 1098-1102.
- [160] C. D. Campbell, C. Concellón, A. D. Smith, *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, 22, 797-811.
- [161] K. Kanki, Y. Misumi, T. Masuda, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 336, 101-104.
- [162] S. Matsumoto, H. Iwamoto, T. Mizutani, *Chemistry – An Asian Journal* **2010**, 5, 1163-1170.
- [163] M. Kimura, K. Kajita, N. Onoda, S. Morosawa, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4887-4892.
- [164] S. Slavik, Dissertation thesis, TU-Darmstadt **2005**.
- [165] R. Zelle, *Patent, WO 2005/090291 A1* **2005**, PCT/US2005/008761, 86.
- [166] P. L. Fuchs, *Handbook of Reagents for Organic Synthesis: Reagents for Silicon-Mediated Organic Synthesis*, Wiley-VCH Verlag, **2011**.
- [167] R. Saf, K. Hummel, K. Gatterer, H. Fritzer, *Polym. Bull.* **1992**, 28, 395-402.
- [168] A. Enthart, J. C. Freudenberger, J. Furrer, H. Kessler, B. Luy, *J. Magn. Reson.* **2008**, 192, 314-322.
- [169] L. Verdier, P. Sakhaei, M. Zweckstetter, C. Griesinger, *J. Magn. Reson.* **2003**, 163, 353-359.
- [170] A. Proskurjakov, M. Reggelin, Poster - FGMR in Darmstadt, **2015**.

- 
- [171] N.-C. Meyer, A. Krupp, V. Schmidts, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Angew Chem Int Ed Engl* **2012**, 51, 8334-8338.
- [172] A. Ikeda, K. Terada, M. Shiotsuki, F. Sanda, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, 49, 3783-3796.
- [173] N. P. Buu-Hoï, N. D. Xuong, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 302-304.
- [174] K. Inamoto, Y. Arai, K. Hiroya, T. Doi, *Chem. Commun.* **2008**, 5529-5531.
- [175] D. Jana, B. K. Ghorai, *Tetrahedron* **2012**, 68, 7309-7316.
- [176] A. C. Pauly, P. Theato, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, 49, 211-224.
- [177] M. Zabet-Moghaddam, A. L. Shaikh, L. B. Jones, S. Niwayama, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2011**, 21, 4629-4632.
- [178] P. Wautelet, J. Le Moigne, V. Videva, P. Turek, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 8025-8036.
- [179] S. Shimono, R. Tamura, N. Ikuma, T. Takimoto, N. Kawame, O. Tamada, N. Sakai, H. Matsuura, J. Yamauchi, *J. Org. Chem.* **2003**, 69, 475-481.
- [180] M. Lamchen, T. W. Mittag, *Journal of the Chemical Society C: Organic* **1966**, 2300-2303.
- [181] S. V. Klyatskaya, E. V. Tretyakov, S. F. Vasilevsky, *Russian Chemical Bulletin* **2002**, 51, 128-134.
- [182] S. Aspin, L. López-Suárez, P. Larini, A.-S. Goutierre, R. Jazzar, O. Baudoin, *Org. Lett.* **2013**, 15, 5056-5059.
- [183] W. Zhang, M. Shiotsuki, T. Masuda, *Macromolecules* **2007**, 40, 1421-1428.
- [184] O. O. Kovalenko, H. Adolfsson, *Chemistry – A European Journal* **2015**, 21, 2785-2788.
- [185] J. F. W. Mcomie, M. L. Watts, D. E. West, *Tetrahedron* **1968**, 24, 2289-&.
- [186] V. Blechta, S. Šabata, J. Sýkora, J. Hetflejš, L. Soukupová, J. Schraml, *Magn. Reson. Chem.* **2012**, 50, 128-134.
- [187] R. C. Cookson, S. R. Wallis, *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic* **1966**, 1245-1256.
- [188] Y.-C. Lee, *Patent, WO 2005/090291 A1* **2012**, US 2012/0264981A 1.



---

Alexander Kreiter  
Breslauer Platz 4  
64287 Darmstadt

Darmstadt, 23.06.2017

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

---

(Alexander Kreiter)



---

Alexander Kreiter  
Breslauer Platz 4  
64287 Darmstadt

Darmstadt, 23.06.2017

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

---

(Alexander Kreiter)



---

## **Lebenslauf**

### **PERSÖNLICHE DATEN:**

Name	Alexander Kreiter (geb. Proskurjakov)
Adresse	Breslauer Platz 4, 64287 Darmstadt
Geburtsdatum	22.02.1985
Geburtsort	Anuiskoje (Russland)
Familienstand	verheiratet

### **BILDUNGSWEG:**

#### Promotion

seit 10/2012	Technische Universität Darmstadt, Fachrichtung: Organische Chemie, Arbeitsgruppe: Prof. Dr. Michael Reggelin
Thema:	„Vinyl-Rhodium-katalysierte Polymerisation von Aminosäure-funktionalisierten Phenylacetylenen“

#### Studium und Ausbildung

10/2009 – 10/2012	Technische Universität Darmstadt, Studiengang Master of Science (M.Sc.) Chemie. Hauptfächer: Organische Chemie, Makromolekulare Chemie, Biochemie
Abschlussarbeit:	Master Thesis in organischer Chemie, Thema: „Synthese, Charakterisierung und Anwendung von helikal chiralen Polyacetylenen als Orientierungsmedien in der NMR-Spektroskopie“ (Note: 1.0)
10/2006 – 09/2009	Technische Universität Darmstadt, Studiengang Bachelor of Science (B.Sc.) Chemie
Abschlussarbeit:	Bachelor Thesis in Biochemie, Thema: „Total chemical synthesis of bioactive peptides with potential antimalaria activity“ (Note: 1.3)
09/2004 – 07/2006	Gymnasium, Winfriedschule in Fulda, Abschluss: Abitur
09/1997 – 07/2004	Gymnasium, Franz-Miltenberger-Gymnasium in Bad Brückenau

Darmstadt, 23.06.17